الفصل السادس

تحولات وأسلوب تأثير وتقدير مبيدات الحشائش

تدخل المبيدات إلى النبات خلال الجذور أو عن طريق انتقالها من الأسطح الخضرية كما ذكر، وعقب دخولها مباشرة قد تبقى مركزة قرب الأماكن التى دخلت منها أو تنتقل إلى أجزاء أخرى من النبات. ومعرفة الأسلوب الذى تنتقل به مبيدات الحشائش داخل أجزاء النباتات المعاملة من الأهمية بمكان حيث يعطى فكرة عن أسلوب تأثير هذه المبيدات، واحتمالات وجود هذه المبيدات فى صورة مُتَبَق residue قد يصل إلى الإنسان بتغذيته على نباتات أو ثمار تحتوى عليه، واحتمالات وجود متبقيات قد تضر بالمحصول التالى.

وعادة ما تستخدم مبيدات الحشائش مبكرًا عن مبيدات الآفات الأخرى، ولهذا فإن احتمالات تَبَقِّيها تكون غالبًا أقل مقارنة بغيرها من أنواع المبيدات، وذلك بتأثير عمليات الهدم المختلفة على أو داخل النباتات أو باستمرار تخفيفها داخل النباتات نتيجة استمرار نمو تلك النباتات إلى جانب سقوط أوراقها.

وقد دُرست عملية الهدم داخل الحيوان أكثر من النباتات وإن كانت العملية متشابهة إلى حد كبير، وتشمل التحلل المائى بالإضافة إلى عمليات الأيض المختلفة مثل الأكسدة والاختزال وإزالة الألكيل وإزالة الهالوجين، وتتم هذه خلال طرق أيض عديدة.

ومن العوامل الطبيعية التى تساعد على هدم المبيدات تطاير أبخرتها، وإن كان هذا ليس عاملاً هامًا فى معظم الأحوال، أما الأمطار فهى عامل هام. وهناك مبيدات تخترق أسطح النباتات فى دقائق معدودة مثل مركب الباراكوات. فلا يتأثر بالأمطار بعكس مركب مثل الدالابون فهو بطئ النفاذية لدرجة أنه إذا

تساقطت أمطار بعد ١٢ ساعة من المعاملة فقد تزيل جزءًا من هذا المبيد، ولكن سقوط أجزاء من النبات خصوصًا الأوراق الجافة تساعد على التخلص من نسبة من المبيد داخل النبات.

أيض مبيدات الحشائش داخل النبات

تحتل الدراسات الخاصة بالأيض metabolism فى مجال مبيدات الحشائش أهمية كبيرة. ويرجع بعض هذه الأهمية إلى ضرورة معرفة نواتج هذه المبيدات ومدى سميتها للإنسان والثدييات، بالإضافة إلى التعرف على سلوك المبيدات داخل النبات سواء بالتنشيط أم التثبيط، وما ينجم عن ذلك من اختيارية، إلى جانب التعرف على القدرة الانتخابية للمبيد بالنسبة للنباتات.

(أ) المركبات الأكثر ثباتا

يعد مركب الدالابون من المركبات الأكثر ثباتًا فى النباتات. وقد وجد أنه يُمتص وينتقل خلال النباتات ثم يخزن دون تغير يذكر فى كثير منها، كما يستمر فترة طويلة دون تغير فى النباتات الداخلة إلى طور السكون. ويتم أيض هذا المركب فى أنسجة نبات القطن والقمح والذرة الشامية ببطء شديد، فقد وجد أن نسبة ٨٥ – ٩٠٪ من المركب موجودة داخل الأنسجة دون تغير بعد ١٠ أسابيع من المعاملة. ويعود تكسر المبيد إلى خروج ذرات الكلور منه أولاً يتبعها أكسدة شق البروبيونات. كما يعتبر مركب الماليك هيدرازيد maleic hydrazide (MH) من المركبات الثابتة، فقد وجدت متبقيات من هذا المركب بكميات كبيرة فى درنات البطاطس بعد ٨ أشهر من المعاملة.

(ب) أيض المبيدات الذى ينشأ عنه إضعاف سمية المبيد

تتعرض كثير من المبيدات لتناقص كفاءتها كمبيدات حشائش نتيجة عمليات الأيض المختلفة. ومن أهم هذه المركبات الفينيل كرباميت، أحماض الفينوكسى أسيتيك، مركبات اليوريا، مركبات الترايازين.

١ - الفنيل كرباميت Phenyl carbamates

وجد فى بعض الدراسات أن مركب البروفام propham يهدم فى غضون أربعة أيام فى نبات عباد الشمس، وعملية الهدم فيه أسرع بكثير من عشب الزمير، وهذه قدرة انتخابية بطبيعة الحال، ولهذا فإن الزمير يتأثر بهذا المركب. وسلوك مركب الباربان barban يماثل مركب البروفام بالنسبة لنبات الزمير. وهذه المركبات تكون عند هدمها معقدًا يحتوى على كلورأنيلين مع السكر. وقد وجد أن نسبة ٦٠٪ من شق الأنيلين فى المركب تتحول إلى هذا المعقد، وأن أغلب النباتات الحساسة وغير الحساسة لها القدرة على هذا التحويل مما يشير إلى أن هذا التغير ليس له علاقة بالموقع من جزىء المبيد المؤثر على النباتات. وقد وجد أن نسبة ٩٠٪ من الباربان تهدم فى القمح وينتهى أثر المبيد كله خلال شهر واحد.

٢ - مركبات الفينوكسى Phenoxy compounds

أجريت دراسات عديدة على أيض هذه المركبات ونواتجها المعقدة التى ترتبط بسرعة مع البروتينات الموجودة داخل النبات، ووجد أن نواتج الأيض ترتبط مع الدكسترين والسكر والنشا والبكتين والبروتين والأحماض العضوية فى نبات الفاصوليا. وتنقسم نواتج الأيض إلى قسمين: الجزء المتعلق بأيض حلقة البنزين والجزء الآخر يتعلق بالسلسلة الجانبية. فيمكن هدم السلسلة الجانبية عن طريق مجموعة الكربوكسيل أو مجموعة الميثيلين، ولو أنه من المعروف أن هدم الكربوكسيل أسرع مع خروج ثانى أكسيد الكربون. وتوجد طريقتان لمنع هذا الهدم الأولى هى استبدال مجموعة ميثيل بالحلقة العطرية والثانية هى إدخال مجموعة ميثيل بالسلسلة الجانبية.

فكما هو الحال بمركب الميكوبروب mecoprop توجد مجموعةميثيل على السلسلة الجانبية، وهى تعطل هدم المبيد عندما يستخدم على نبات حشيشة الشَرَك catchweed مثلاً، الأمر الذى يفسر لماذا يمكن لهذا المبيد التأثير على هذا النبات فى الوقت الذى تفشل فيه مركبات مثل MCPA.

أما بالنسبة لهدم حلقة البنزين، فمن المعروف أن الحلقة الأروماتية تـهدم عن طريق عملية التحلل المائى للحلقة مكونة مركبات أو نواتج هدم جديدة. ويعتقد أن نواتج هدم أحماض الفينوكسى تكون معقدات بروتينية كمركبات وسيطة. وتستمد القدرة الانتخابية من السرعة التى يهدم بها المبيد. ومن الأمثلة المشهورة مركب 2,4-D الذى لا يمكنه التأثير على كل من نباتات حشيشة الشَرَك والخيار الشائك curcucumber ذلك لأن المركب يهدم بسرعة داخل أنسجة هذين النباتين، ولكن فى نفس الوقت فإن النبات الأول يتأثر بمركب 2,4,5-T والثانى يتأثر بمركب الميكوبروب ويرجع هذا إلى ثبات المركب داخل النبات.

٣ - اليوريا المستبدلة Substituted ureas

من المعروف أن هذه المركبات تبقى فى التربة لفترة طويلة، بالرغم من حقيقة أن مجموعة بكتيريا السيدوموناس Pseudomonas مثلاً يمكنها استخدام مركب المونيورون monuron كمصدر فريد للكربون، إضافة إلى أن هذه المركبات قليلة الذوبان فى الماء مما يساعد على بقائها فى التربة لفترة طويلة.

وتؤدى مركبات اليوريا عملها بتثبيط عملية البناء الضوئى خلال تأثيرها على تفاعل هِل Hill reaction كما ذكر. وقد وجد أن التدهور الجزئى لهذه المبيدات فى التربة يعزى أساسًا إلى الأشعة فوق البنفسجية والامتزاز على معادن الطين والغرويات العضوية، أما التحرك مع الماء إلى أسفل التربة leaching والتغير الكيميائى فهما محدودان تحت الظروف العادية. وقد ذُكر الهدم بواسطة الأحياء الدقيقة فى دراسات عديدة، ووجد أن مركب المونيورون ليس له تأثير سيئ على مجموعة بكتيريا السيدوموناس Pseudomonas كما ذكر، وتتشابه كذلك بكتيريا السارسينا Sarciana والباسيللس Bacillus والزانثوموناس Xanthomonas، وتكون احتمالات تدهور المبيدات على هيئة تكوين مركبات هيدروكسى فينيل hydroxy phenyl أو مركبات ميثوكسى methoxy.

٤ - مركبات الترايازين Triazine compounds

تحتل هذه المركبات مركزًا فريدًا بين المركبات المعروفة لأنها تُهدم بسرعة داخل نباتات معينة فتصبح عديمة السمية بينما تكون سامة جدا لنباتات أخرى،

وهذا يعطيها قدرة انتخابية فائقة. فمن المعروف أن نبات الذرة الشامية يمكنه هدم الحلقة البنزينية بسرعة لكى ينطلق ثانى أكسيد الكربون كما فى مركب السيمازين simazine، فى حين أن هذا الهدم لا يتم فى الحشائش وبالتالى يقضى عليها. وقد وجد أن مركب 2-hydroxy simazine هو أساس مركبات الهدم فى مركبات الترايازين عن طريق إزاحة الكلور - فى كل من السيمازين والأترازين مثلاً - لتكوين مركبات هيدروكسى كما ذكر. كما أن الهدم يتم أيضًا بطريق آخر هو إزاحة الألكيل N-dealkylation كما فى مركب الأترازين حيث يتكون مركبان هما مركب: 2-chloro, 4-amino, 6- isopropylamine s-triazine ومركب 2-chloro, 4-amino, 6-ethylamino, s-triazine.

وأساس الأسلوب التأثيرى لمركبات الترايازين يبدو كما ذكر، فى تثبيط البناء الضوئى فى النباتات عن طريق التأثير على تفاعل هِل كما هو الحال فى مركبات اليوريا. وهذا التأثير يقع على الكلوروبلاستيدات حيث يتجمع المبيد عليها إلى أن يحدث اتزانٌ فى تركيزه بين الكلوروبلاستيدات والسيتوبلازم. ويتم هدم المبيد خارج الكلوروبلاستيدات لتكوين مركبات غير سامة قابلة للذوبان فى الماء ومتبقيات أخرى غير قابلة للذوبان. وبهذه الطريقة يقل تركيز المادة السامة «أى المثبط لعملية البناء الضوئى داخل الخلايا». ويعتبر تغيير جزء من المبيد السام القابل للذوبان إلى مكون غير قابل للذوبان داخل الخلية من العوامل الهامة التى تساعد النبات على التخلص من سمية المركب وتحمل المبيد كما يحدث فى نبات الذرة.

(جـ) الحالات التى تكون فيها عملية الأيض لازمة لإظهار سمية المركب

يوجد أمثلة لهذه الحالة منها استخدام مادتى MCPA, 2,4-DB اللتين تتأكسدان فى بعض النباتات مُكوِّنتين مركب 2,4-D. فالمادة الأولى غير سامة بحيث إذا ظل المركب كما هو فلن يحدث للنبات أى ضرر، أما النبات الذى يمكنه أكسدة أى من المركبين لتحويله إلى 2,4-D فإنه يموت لسمية المركب الأخير له.

كذلك مركبات ثنائية البيريديل، ومنها مركبات الباراكوات والدايكوات، التى تشتهر بسرعة تدميرها للنباتات بتأثير الشق الحر free radical فى وجود الضوء الذى يعتبر لازمًا لانطلاق هذا الشق. فباستخدام الكلوروبلاستيدات المستخلصةمن النبات ومعاملتها بتركيز ١/١٠٠٠٠ مول من مركب الدايكوات حدث خفض واضح فى التخليق الضوئى لمركب nicotine adinine dinucleotide phosphate (NADP)، وهذا الخفض له أثره الهام فى التفاعلات الخاصة بالبناء الضوئى، والتثبيط ناتج عن التنافس على الإلكترونات بين المبيد و NADP. ونظرًا لأن ما يحدث للمبيد هو الاختزال خلال دورة البناء الضوئى لكى ينتج الشق الحر الذى يؤثر على خلايا النباتات فيدمرها، فإن سمية المبيد تزيد بزيادة الضوء والأكسجين.

أسلوب تأثير مبيدات الحشائش

يمكن تلخيص الأسلوب الذى تؤثر به مبيدات الحشائش على النباتات فيما يلى:

● التدخل فى عملية البناء الضوئى

يعتبر البناء الضوئى من أهم العمليات فى النباتات الخضراء، وأى تدخل كيميائى من شأنه العمل على تثبيط أو إيقاف أى تفاعل إنزيمى ضمن التفاعلات المعقدة الخاصة بالبناء الضوئى، يعنى توقف حصول النبات على ما يلزمه من غذاء. والمواد الكيميائية التى يمكنها التدخل فى هذه العمليات لا تعد بالضرورة من مبيدات الحشائش الأكثر كفاءة، ذلك لأن معظم الإنزيمات المسئولة عن تكوين السكر فى الكلوروبلاستيدات موجودة أيضًا فى سيتوبلازم الخلايا المختلفة، حيث يمكنها أن تكون عوامل مساعدة فى التفاعلات العكسية، وبالتالى يمكن للنبات أن يحصل على الطاقة من المواد المخزنة، خلال عمليات التنفس، إلى أن يستعيد قدرته على القيام بعملية البناء الضوئى ثانية، الأمر الذى يستوجب أن تكون المادة المثبطة بالقدر الكافى لتثبيط تكوين السكر وتثبيط عملية احتراقه فى عمليات التنفس فى آن واحد.

وقد وجد بالفعل أن كثيرا من المركبات الفاعلة كمبيدات حشائش هى تلك التى تتدخل فى عملية البناء الضوئى عن طريق تأثيرها على عملية الحساسية الخاصة باقتناص الطاقة الضوئية بواسطة الكلوروفيل وتحويل تلك الطاقة إلى الجزيئات المستقبلة لها فى الخلايا على هيئة طاقة كيميائية. وجزيئات الكلوروفيل تبدو مكدسة بإحكام يسمح للطاقة الكيميائية أن تمر فى عديد منها. وهناك من المعلومات المتاحة أن مركبات الترايازين ومركبات اليوريا الاستبدالية تعرقل عملية البناء الضوئى عن طريق قفل الدائرة وعدم استمرار انتقال الطاقة الضوئية إلى الجزئيات المستقبلة لها. وقد وجد أن جزيئا واحدا من مبيد الحشائش مقابل ٦٠٠ جزىء من الكلوروفيل يمكنه إيقاف عملية البناء الضوئى. فقدر مثلاً أن نباتات محصول القمح التى تزن ١٥ طنًا للفدان تحوى ٦٠٠ رطل كلوروفيل، ويلزم فى نفس الوقت ١ - ٥ أرطال فقط من المبيد للتأثير على هذه الكمية من الكلوروفيل وإعاقة أدائها.

وفى هذا المجال، تدل الدراسات الحديثة على أن بعض مجموعات المبيدات المؤثرة على عملية البناء الضوئى تُعيق تفاعل هِل عن طريق تثبيط نقل الإلكترونات electron transport فى الجانب المختزل من النظام الضوئى ٢ photosystem II. من هذه المجموعات: uracils, triazinones, biscarbamates, nitriles, nitrophenols, substituted pyridazinones, phenylcacbamates, anilides, cyanoacrylates. كما أن لبعض هذه المجموعات أسلوب تأثير آخر مثل مجموعة substituted pyridazinones التى تثبط عدم تشبع الأحماض الدهنية وتخليق الكاروتينات.

ويتوقف استخدام المبيد المُثبِّط على خواصه الطبيعية. ومن أفضل أمثلة ذلك التفاوت فيما بين مركبات الترايازين. فمركب الأترازين له مجموعة إيثيل ومجموعة أيزوبروبيل، فى حين أن مركب السيمازين له مجموعتا إيثيل. وعلى الرغم من أن الاختلاف يقع فى مجموعة ميثيل واحدة فإن قابلية السيمازين للذوبان فى الليبيدات أقل بكثير عن مثيلتها فى مركب الأترازين بالدرجة التى

لا تسمح للسيمازين باختراق الأوراق الخضراء خلال طبقة الكيوتين. لذلك فلا يستخدم المركب الأخير كمبيد حشائش بعد الانبثاق، بخلاف مركب الأترازين الذى له قابلية عليا للذوبان فى الليبيدات ويمكنه اختراق كيوتين النبات مما يعطى هذا المركب الصلاحية ليكون مبيدًا بعد الانبثاق. وبدخول السيمازين خلال الجذور، أو الأترازين خلال طبقة البشرة، فإن كليهما يجب أن يصل إلى الكلوروبلاستيدات عن طريق الانتقال بتيار العصارة أو بالانتشار.

وعند دخول السيمازين خلايا نبات الذرة الشامية، فإن هذا النبات له قدرة إزاحة ذرة الكلور الموجودة بجزىء المركب ليحل محلها مجموعة هيدروكسيل ويتكون مركب جديد هو هيدروكسى سيمازين وهو مركب غير فاعل كمبيد حشائش. وطالما يصل للنبات تركيز من السيمازين فى حدود تمكنه من هدمه فيكون النبات فى مأمن من تأثيره السام. ولهذا يعتبر نبات الذرة من أقوى النباتات تحملاً لمركبات الترايازين ولذلك تستخدم فى مكافحة حشائشه. هذا إلى جانب استخدام تلك المبيدات فى بساتين الفاكهة التى يظهر تحملها لهذه المركبات نتيجة للقدرة الانتخابية البيئية، ذلك لأن هذه المبيدات تمتز على الطين والمواد العضوية فى الطبقات السطحية للتربة، ومنها يمكن للجذور السطحية امتصاص المبيد، أما الجذور العميقة فإنها فى مأمن من تأثير هذه المبيدات.

● التدخل فى فعل الهرمونات النباتية

يعتبر حمض الإندول أسيتيك من الهرمونات النباتية الهامة التى يمكن إنتاج مركبات كيميائية تحاكيها فى أسلوب تأثيرها على النبات. وقد اكتشف هذا الهرمون العالم كوجل Kogl فى عام ١٩٣٤ م ولم يتوصل إلى فعله. والمركب ذو تأثير طبيعى على استطالة جدر الخلايا كما أن له تأثيرًا على عمليات الأيض فى النبات. ومركب 2,4-dichlorophenoxy acetic acid (2,4-D) ومشتقاته العديدة وكذلك مركب 2,3,6- trichlorophenyl acetic acid (fenac) مركبات شبيهة بهذا الهرمون ويمكنها التدخل فى التوازن الهرمونى الطبيعى فى النباتات بالدرجة التى جعلت منها مبيدات حشائش قوية.

والاستخدام العام لمركبات 2,4-D لعقود عديدة لحماية النجيليات من الحشائش يعود إلى قوة تحمل النجيليات لهذا المبيد بدرجة أكبر بكثير من قوة تحمل النباتات عريضة الأوراق. والمبيدات الشبيهة بالهرمونات هذه يتم انتقالها خلال اللحاء وبذلك فإن الأجزاء من الحشائش التى لا يصلها جرعة رذاذ الرش مباشرة نتيجة حمايتها بنباتات أخرى حولها، يمكن أن يصلها جرعة قاتلة من مبيد الحشائش من الأوراق التى عرضت للرش المباشر.

وقد درست علاقة التركيب الجزيئى بسمية هذه المركبات. فمركب 2,4-DB مثلاً يعتبر مركبًا غير سام فى حد ذاته كما ذكر، ولكن هناك نباتات وحشائش يمكنها إزالة الكربون من قمة هذا المركب لكى يتحول بهذه الطريقة إلى مركب 2,4-D. فالنباتات التى لها هذه القدرة تموت والتى لا تملك هذه القدرة يصبح المركب بالنسبة لها غير سام. وقد أنتجت هذه المركبات على هيئة مستحضرات مثل الملح الصوديومى والملح الأمينى لسهولة تداولها، على أنه بدخول المركب داخل النبات يتحول بسهولة إلى الحمض المؤثر.

● التدخل فى أيض حمض الخليك

يمكن للأحماض الأليفاتية المكلورة مثل مركب الدالابون أن تثبط أيض حمض البيروفيك وحمض الخليك، كما يمكنها أن تحدث اهتزازات وتأثيرات مختلفة فى أيض حمض الخليك إلى جانب قدرتها على تحوير تركيب البروتين. أما التأثير المباشر الذى يظهر على النبات فهو الذبول والتواء الأوراق. ومن المعروف أن الدهون والشموع تتركب من وحدات حمض الخليك، واعتراض المبيد وتدخله فى تكوين هذا الحمض يؤثر بالتالى على تكوين الشموع على أسطح النباتات مما يعرض النبات لفقد مستمر للماء. ولما كانت النباتات النجيلية grasses لها مساحات أوراق كبيرة فإنها تتعرض لفقد كمية من الماء بغزارة بجانب التأثيرات الأخرى مما يؤدى فى النهاية إلى موتها.

• التدخل فى أيض حمض النيوكليك

هناك مبيدات تتدخل فى تكوين حمض النيوكليك، مثل مركب الأميترول ومركبات الكربراميت، وهى تؤثر على النباتات تأثيرًا سيئًا حيث تختفى الكلورفيلات والكاروتينات وتعيش بعد ذلك النباتات البيضاء أيامًا قليلة. وإن كانت هذه أعراضا جانبية، الأساس فيها هو تدخل هذه المبيدات فى تخليق المواد الأساسية اللازمة لنواة الخلية.

• التأثير على النظام الضوئى ١ Photosystem 1

توجد مركبات مثل الدايكوات لها سرعة إسقاط الأوراق وتجفيف النبات. وينحصر مفعول هذه المركبات فى أنه عقب دخولها النبات مباشرة تربط نفسها بالطاقة اللازمة للنمو وتؤثر على تركيب البروتوبلازم حتى يجف. وتستمر جزيئات المركب فى أداء مفعولها فى بقية أجزاء النبات حتى يتم القضاء على النبات وسريعًا ما يحدث ذلك. ويمكن تشبيه المفعول بهذه الطريقة على أنه أيضًا قفل دائرة ومنع استمرار انتقال الإلكترونات خلال الخلايا.

وتدل دراسات حديثة، على تأثير مجموعة مركبات ثنائية البيريديل، وتشمل الباراكوات والدايكوات، على النبات خلال تأثيرها على النظام الضوئى ١ photosystem 1، حيث تتفاعل مع الجانب المختزل لهذا النظام وتستقبل إلكترونات وتتكون الشقوق الحرة free radicals التى يمكنها مهاجمة الروابط المزدوجة فى السلاسل الجانبية للأحماض الدهنية فى الليبيدات مسببة اختلالاً فى الأغشية وموت الخلايا.

• التأثير على إنزيم acetolactate synthase "ALS"

لبعض مجموعات مبيدات الحشائش القدرة على التأثير على إنزيم acetolactate synthase "ALS" وهو الإنزيم الأول الشائع فى التخليق البيولوجى للأحماض الأمينية متفرعة السلسلة، الفالين، الليوسين، الأيزوليوسين. من هذه

المجموعات مجموعة sulfonylurea, imidazolinones, triazolopyrimidines, pyrimidinylthio-, oxy-benzoates.

- **التأثير على إنزيم "ACCase" acetyl-coenzyme A carboxylase**

ثبت تأثير مجموعتى مبيدات الحشائش "APP" arylphenoxy propanoate و "CHD" cyclohexanedione بطريقتين للتأثير:

- تأثير بيوكيميائى يشمل تثبيط إنزيم "ACCase" وبالتالى التأثير على التخليق البيولوجى للأحماض الدهنية فى البلاستيدات.

- تأثير طبيعى بيولوجى يشمل حدوث اضطراب لمكون البروتون على امتداد الغشاء البلازمى، وهو المكون الحتمى للنمو والتطور.

- **التأثير على إنزيم**

enolpyruvyl shikmate phosphate synthase "EPSPS"

لمبيد الجليفوسات القدرة على التأثير على إنزيم EPSPS الهام لتخليق الأحماض الأمينية العطرية، حيث يعمل المبيد على تثبيط هذا الإنزيم مما يؤدى إلى التأثير على النبات خلال الحرمان من تلك الأحماض الضرورية.

فقد مبيدات الحشائش بالتربة

عند معاملة المبيدات إلى التربة فإنها تتعرض عقب ذلك إلى الفقد بعامل أو أكثر. وقد يكون الفقد بطريقة طبيعية أو هدمًا كعملية كيميائية. وتشمل الطرق الطبيعية التطاير فى الجو، والانتقال فى التربة مع مياه الرى أو المطر، أو الامتصاص عن طريق النبات، أو الامتزاز على غرويات التربة.

١ - الامتزاز Adsorption

يتم ذلك عن طريق امتزاز جزء من المبيد على سطح غرويات التربة، فيقل تركيز المبيد المتاح فى بقية أسطح التربة. وينقسم الامتزاز إلى نوعين: طبيعى عن

طريق قوى غير محدودة وقصيرة الأجل "Van der Waals type"، وعن طريق هذه القوى ترتبط مبيدات مثل مركبات الترايازين واليوريا بالتربة. والنوع الثانى هو الامتزاز الكيميائى وينشأ عن قوى تبادل الأيونات وتكوين روابط بين المبيد كمادة يحدث لها الامتزاز وبين التربة وهى سطح الامتزاز. وتحتوى أسطح التربة على مواقع ذات شحنات سالبة وأخرى موجبة. ولهذا يكون الامتزاز الكيميائى للمركبات القابلة للتأين، وذلك عن طريق عملية تبادل الأيونات، مثل مركبات الأمينوتريازين وثانئية البيريديل. ولما كانت التربة على درجة الحموضة العادية تحتوى على شحنات سالبة سائدة، فإن الحصيلة النهائية للتربة هى تلك الشحنات، ولهذا لا تُمتز المبيدات ذات الشحنات الأنيونية مثل مبيد الدالابون.

على أنه غالبًا ما يسود الامتزاز الطبيعى، لذلك فإن المواد العضوية تلعب دورًا كبيرًا فى امتزاز المبيدات المعاملة على التربة، وتعتبر مؤشرًا تقريبيًا لقوة الامتزاز فى التربة. إلا أن هذه العلاقة لا تسرى بالنسبة للمبيدات التى يتم فيها الامتزاز الكيميائى كما فى مركبات ثنائية البيريديل لوجودها فى صورة أيونية «كاتيونية»، وحينئذ يكون لغرويات الطين أهمية كبرى.

وامتزاز المبيدات عمومًا ذو تأثير رجعى reversible أى إن المبيدات التى تم امتزازها تكون متاحة ثانية. ولكن هناك حالات تكون فيها الحالة غير رجعية وتصبح المبيدات عندها غير متاحة نهائيًا، وذلك ما يحدث فى مركبات ثنائية البيريديل عند وصولها للتربة، وحينئذ تفقد كفاءتها كمبيدات للحشائش.

وامتزاز المبيدات عملية سريعة بالمقارنة بعمليات أخرى تتم فى التربة. وعملية التخلص من الامتزاز تكون عادة أبطأ من عمليات الامتزاز. ويمكن القول بأن الامتزاز فى التربة عملية عامة، حيث يتم امتزاز عديد من محتويات التربة بدءًا بالماء الأرضى، الأمر الذى يؤدى إلى تنافس المحتويات العديدة لإتمام الامتزاز فى مواقعه. والمادة التى لها السيادة فى الامتزاز هى الماء وبالتالى فهذه لها تأثيرها

على امتزاز التربة للمبيدات. ومن المعلوم أن الماء هو المسئول عن توصيل المبيدات إلى المواقع التى يتم فيها امتزاز المبيدات قريبًا من الجذور حيث تصبح المبيدات بعد ذلك متاحة لكى تنتقل لجذور النباتات.

والعوامل التى تؤثر على امتزاز التربة للمبيدات عديدة ومعقدة، أهمها كمية ونوعية النظام الغروى فى التربة «المواد العضوية والطين» بالإضافة إلى درجة حموضة pH التربة ونوعية تكوين التربة وقوامها.

٢ - القابلية للتطاير volatilization

تعتبر مجموعة مركبات الثيوكرباميت من أكثر المجموعات قابلية للتطاير. وقد قدر أن مركب EPTC يفقد نصفه خلال نصف ساعة بعد المعاملة وذلك من سطح التربة الطينية المحتوية على رطوبة كافية. على أنه يمكن تخفيض هذا الفقد فى مثل هذه المركبات إذا تم تقليب التربة عقب معاملتها مباشرة لتغطيتها. ومن الطبيعى أن الفقد من المحببات يكون أقل من المعاملة السائلة. وعند معاملة التربة الجافة بالمبيد فإن الفقد يكون أقل من مثيله فى التربة المبللة، لأن التربة الجافة يكون فرصتها أكبر لامتزاز المبيد عن التربة المبتلة. كما أن الرى أو المطر الغزير بعد المعاملة يساعد على انتقال المبيد إلى داخل التربة فيساهم على تقليل الفقد، ويساعد ارتفاع الحرارة على زيادة الفقد.

٢ - انتقال المبيدات لأسفل التربة leaching

يتوقف احتمال انتقال المبيد فى التربة بالماء على عدة عومل - إضافة إلى كمية مياه الرى أو الأمطار التى تهبط إلى داخل التربة - منها درجة ذوبان المبيد فى الماء. فمركب السيمازين مثلاً يذوب بنسبة خمسة أجزاء فى المليون وأغلب المبيدات أعلى من ذلك فى درجة ذوبانها.

وترتبط عملية انتقال المبيد لأسفل التربة بالامتزاز إلى حد كبير، فكمية المبيد التى تهبط مع ماء التربة هى التى لم يتم امتزازها على أسطح مكونات التربة. ولهذا فإن النسبة العالية من الامتزاز ونسبة الذوبان المحدودة تؤخران

انتقال المبيدات مع المياه إلى أعماق التربة. وحيثما كان انتقال المياه من أسفل إلى أعلى، كما يحدث أحيانًا، يكون انتقال المبيدات أيضًا معها. ومن المعروف أن لمركبات الفينوكسى بصفة عامة، ومركبات الأحماض الأليفاتية المكلورة مثل TCA، سرعة الانتقال لأسفل التربة بعكس مركبات اليوريا ومركبات الترايازين.

٤ - الامتصاص بواسطة النبات absorption

من الطبيعى أن جزءًا من المبيدات المعاملة على التربة يمتص بواسطة النبات عن طريق انتقاله خلال الجذور. وبالطبع فإن امتصاص نباتات المحصول للمبيد يعد فقدًا، إلا أن امتصاص الحشائش الحساسة للمبيد يعد إيجابيًا من زاوية المكافحة على رغم أنه من عوامل خفض كمية المبيد بالتربة.

هدم مبيدات الحشائش داخل التربة

تعتبر الكائنات الدقيقة والهدم الكيميائى الضوئى والهدم الكيميائى من أهم العوامل التى تساعد على هدم المبيد.

• الهدم البيوكيميائى عن طريق الكائنات الدقيقة

تتعرض المبيدات لمهاجمة الأحياء الدقيقة المختلفة التى تستخدمها فى الحصول على طاقتها، وتزيد عملية الهدم بارتفاع درجة الحرارة والرطوبة. ويعتبر هذا الهدم هو أهم العوامل التى تؤثر على هدم المبيدات فى التربة (٥٦).

• الهدم الكيميائى الضوئى

من المعروف أن عديدًا من المبيدات تهدم بتعرضها للأشعة فوق البنفسجية. وكلما قصرت الموجات الضوئية كان الهدم سريعًا.

• الهدم الكيميائى

تحتوى كثير من المبيدات على مجاميع كيميائية يمكن أن تتعرض للتحلل المائى hydrolysis، وإن كان لمثل هذا أهمية محدودة تحت ظروف التربة العادية.

سلوك المبيدات على كائنات التربة الدقيقة

تتنوع مبيدات الحشائش فى تركيبها كما ذُكر من مركبات غير عضوية بسيطة مثل كلورات الصوديوم إلى مركبات عضوية معقدة مثل 2,4-D، ومع ذلك فتأثيرها جميعًا محدود إزاء الأحياء الدقيقة مما يوضح مدى تأقلم هذه الأحياء فى التربة، وفيما يلى نماذج من تأثير مجموعات المبيدات على الأحياء الدقيقة:

١ - الأميدات (CDAA, diphenamid)

لها تأثير انتخابى على ثانى أكسيد الكربون الناتج من التربة، وكذلك بصفة مؤقتة ومحدودة على تجمع النيترات فى التربة.

٢ - البنزونيتريلات (ioxynil, bromoxynil)

ليس لها تأثير بالجرعات الحقلية المعتادة على الأحياء الدقيقة.

٣ - الكرباميت (propham, chloropropham)

لها تأثير مُثَبِّط مؤقت على الأحياء الدقيقة التى لا تلبث أن تعود لأعدادها وكثافتها العددية ثانية. وفى التركيز العالى يحدث تثبيط لعملية التأزت فى التربة soil nitrification.

٤ - الأحماض الأليفاتية المكلورة (dalapon, TCA)

يعتبر TCA مثبطًا للأحياء الدقيقة النباتية microflora لفترة محدودة. ومركب الدالابون منشط لأحياء التربة مع تثبيط محدود لعملية التأزت.

٥ - الفينولات (DONC, dinoseb)

الجرعات الحقلية العادية تنشط الأحياء الدقيقة، وقد وجد أن تركيز ٢٥ جزءًا فى المليون يثبط علمية التأزت لبضعة أشهر.

٦ - مركبات الفينوكسى أستيك والفينوكسى بيوتريك والفينوكسى بروبيونيك

هذه المركبات لا تؤثر عادة على أحياء التربة الدقيقة.

٧ - المركبات ثنائية البيريديل (paraquat, diquat)

ليس لها تأثير على أحياء التربة مع تأثير محدود على الطحالب الدقيقة.

٨ - مركبات الترايازين (simazine, atrazine)

ليس لها تأثير على إنتاج أكسيد الكربون أو عملية التأزت.

٩ - مركبات اليوريا (monuron, fenuron)

لا تؤثر على أحياء التربة عمومًا.

سلوك المبيدات على لافقريات التربة

لا يوجد تأثير سيئ مباشر على لافقريات التربة ما عدا بعض المركبات مثل DNOC الذى له بعض التأثير على يرقات رتبتى حرشفية الأجنحة وذات الجناحين علاوة على الديدان الأرضية، وكذلك مركب السيمازين الذى تبين قدرته على خفض أعداد بعض لافقريات التربة إلى النصف «الديدان الأرضية ويرقات ذات الجناحين وغمدية الأجنحة». وبصفة عامة فإنه لا خطورة من معظم مبيدات الحشائش على حيوانات التربة.

تقدير مبيدات الحشائش

(أ) التقييم الحيوى للمبيد

عندما تبرز أهمية مركب كمبيد حشائش، يستغرق تقييمه معمليًا قبل إنتاجه من أربع إلى خمس سنوات حيث يتم إبراز القيمة العملية لهذا المبيد وخواصه الإبادية إلى جانب صلاحية المركب للتسويق والتداول.

والبرنامج المتبع فى مثل هذه الأحوال يجرى عادة بتقدير ما إذا كانت فعالية المبيد ضد حشائش ذات أهمية اقتصادية وعلى محاصيل اقتصادية دون الإضرار بتلك المحاصيل أو بحيوانات المزرعة. يلى ذلك عمل مستحضرات ثابتة وأمينة يمكن تعبئتها وتخزينها وتسويقها دون فساد وبثمن معقول.

ويتم التقييم الحيوى، أى باستخدام كائن حى، على الأجزاء الخضرية للنباتات، وكذلك على التربة قبل إنبات البادرات. وفى مثل هذه الاختبارات

الأولية تُختار تربة ليس لها صفة عالية للامتزاز لإعطاء أكبر فرصة ممكنة لتأثير المبيد. وما يثبت كفاءته معمليًا ينقل إلى الصوب الزجاجية حيث يكون عادة النبات الاقتصادى أكثر حساسية لمبيد الحشائش نتيجة لاختلاف الإضاءة الصناعية عن الطبيعية وكذلك الحرارة والرطوبة، وقد ينتج عن ذلك إضعاف القدرة الانتخابية للمبيد. وربما يكون وضع النباتات فى أصص فى الهواء الخارجى أقرب للطبيعة منه بالنسبة للصوب الزجاجية. وينقل الاختبار بعد ذلك للحقل حيث يجب أن يتم فى أكثر من منطقة للحكم على المبيد. والتقييم الحيوى لمبيدات الحشائش ومخاليطها متماثل مع ما يتم بالنسبة لتقييم المبيدات الحشرية "probit analysis".

(ب) الاختبارات الحيوية لتقدير متبقيات المبيد بالتربة

تجرى هذه الاختبارات للتأكد من أن المبيد لا يضر بالمحصول الاقتصادى الذى يتخذ كنبات اختبار، أو لمعرفة وجود متبقيات فى التربة. وفى كل الأحوال يستخدم أكثر النباتات حساسية للمبيد. ويمكن إجراء الاختبار بالحقل إذا سمحت الظروف بذلك أو جلب عينات من التربة وتوضع فى أُصص لإجراء الاختبار. ولما كان المبيد لا يتوزع عادة بانتظام فى الحقل فإنه يجرى الاختبار على مناطق عديدة بالحقل أو بجلب عينات عديدة من مناطق مختلفة إذا كان الاختبار بالمعمل.

وأغلب العينات المعملية عبارة عن الجزء العلوى من التربة بسمك ٥ – ١٠ سنتيمترات فى حالة المبيدات العادية، أما المبيدات التى يسهل غسيلها لأسفل فيؤخذ لها عينات إضافية حتى ٣٠ سنتيمترا. ومن المفضل عمل مقارنة control بنباتات مماثلة للنباتات المختبرة وذلك على تربة لم تعامل بالمبيد من قبل، مع ضرورة تجفيف التربة قبل وضعها فى الأُصص.

وعند اختيار نباتات الاختبار يفضل التوفيق بين حساسية النبات وإمكانية زراعته فى الأصص دون متاعب، فمثلاً حشيشة الراى ryegrass والفاصوليا أكثر تحملاً للأمراض تحت الظروف المعملية والصوب الزجاجية عن نباتات الطماطم

واللفت. وفيما يلى أمثلة لبعض النباتات الحساسة التى يمكن استخدامها لتقفى أثر متبقيات بعض مبيدات الحشائش فى التربة:

المبيد	نبات الاختبار
مركبات الترايازين	الشوفان – الصليبيات – النباتات الزهرية ذات البذور الصغيرة
مركبات الكربواميت	الشوفان – الحشائش النجيلية
الدالابون	الشوفان – الحشائش النجيلية

(جـ) التقدير الكيميائى

يجرى هذا التقدير عند الرغبة فى التعرف الكمى بدقة على متبقيات مبيدات الحشائش سواء فى التربة أم النبات أم بالمياه السطحية أم الجوفية أم الأنسجة الحيوانية. ويستخدم لذلك بعض الطرق الطيفية مثل الاسبكتروفوتومترى spectrophotometry وهى تعتمد على قياس الألوان الناتجة من تفاعل مُتَبَقِّى المبيد مع بعض المركبات باستخدام أجهزة خاصة مثل الاسبكتروفوتوميتر ثنائى الحزمة doublebeam spectrophotometer، كما تُستخدم طرقٌ متنوعة من الكروماتوجرافى مثل كروماتوجرافى الغاز "GC" gas chromatography وكروماتوجرافى السائل عالى الأداء high performance liquid cheromatography "HPLC"، هذا إلى جانب الطرق الحديثة فائقة الحساسية مثل طريقة الإليزا ELISA التى سيأتى ذكرها تفصيلاً فى الفصل التاسع. وعمومًا فإن لكل مبيد طرقًا خاصة به للتقدير، ويرجع فى ذلك إلى الكتب والمراجع المتخصصة المعنية بالتقدير (٤٩، ١٨٠، ١٨٥).

ويفيد تقدير المبيد كميًا فى التعرف على متبقياته بنواتج المحاصيل وبالتربة وفى مكونات البيئة الأخرى مما يسمح بالإلمام بمستويات وجوده ومدى تجاوزه للحد المسموح الذى تعنى به بعض الدول حفاظًا على البيئة ومكوناتها. وفيما يلى الطرق الكيميائية المتبعة فى تقدير متبقيات بعض مبيدات الحشائش معمليًا:

- بروموكسينيل GC: bromoxynil أو IR spectrometry (١٨٠).
- أيوكسينيل IR spectroscopy: ioxynil وكذلك GC (١٨٠).
- 2,4 – D: فى النبات والأنسجة الحيوانية: GC (٤٩).
- GC: MCPA (١٨٠).
- أترازين atrazine: فى النبات والتربة والأنسجة الحيوانية: GC باستخدام N/P detector (١٨٠).
- متريبوزين metribuzin: GC (١٨٠).
- بنتازون bentazon: فى النبات: GC باستخدام thermoionic detector (١٨٠)، فى التربة: HPLC باستخدام fluorescent detector (١٨٠).
- دايفينـاميد diphenamid: GC باستخدام flame ionization detector (١٨٠).
- باراكوات paraquat: تقدير spectrophotmetry (١٨٠).
- دايكوات diquat: تقدير spectrophotmetry (١٨٠).
- إندوثال endothal: GC (١٨٠).
- EPTC: GC باستخدام thermal conductivity أو flame ionization detector (١٨٠).
- فلومتيورون fluometuron: فى النبات والتربة والعينات الحيوانية: spectrophotmetry (٤٩)، أو: فى النبات: GC باستخدام N/P detector، فى التربة: HPLC باستخدام UV detector (١٨٠).
- ترايفلورالين GC: trifluralin باستخدام electron affinity detector (١٨٠).
- جليفوسات HPLC: glyphosate (١٨٠).