الباب الرابع

الزيوت المعدنية والفينولات

أولا : الزيوت المعدنية ٠

ثانيا : الفينولات ٠

obeikandl.com

obeikandl.com

الزيوت المعدنية والفينولات

أولا : الزيوت المعدنية ٠

استعملت الزيوت المعدنية المكررة كمبيدات حشـــائش متخصصة بالملامسة لقتل حشائش ذات الأوراق العريضـة (مثل الحندقوق) فى المحاصيل ذات الأوراق الرفيعة مثل البصل أو الجزر أو لقتل حشـائش مشاتل الأشجار الخشبية ٠ وأول استعمال لهذه الزيوت كان حوالى عام ١٩٤٠ ٠

وقـد أوضـــح كثير من العلمـــاء ان الجزء العطرى ذو التركيب الأروماتى فى هذه الزيوت يتكون أساسا من الزيلينيات التى تقتل نباتات الجزر اذا ما طبقت عليها فى صورة نقية ولكن اذا خففت هذه الزيلينيات بالكيروسين العالى النقاوة بحيث لا يتجاوز تركيز هذه الزيلينيات ٢٥٪ فأن هـذا المحلول يصبح قاتل للحشـائش بدون الاضرار بالمحصـول ٠ ويبدو ان زيوت الرش المستعملة كمبيدات للحشائش تبلل أوراق المحاصيل والحشائش الا ان تخصصها فى قتل الحشائش فقط يرجع الى الاختلافات المورفولوجية الواســعة بين العائلة الخيمية التى يتبعها الجـزر وبين العائلات التى تتبعها معظم نباتات الحشائش النامية معه ٠

فعندما يكون تركيز الجزء العطرى فى الزيت هو ٢٥٪ أو أقل فأن الجزء منه الذى يتواجد على نباتات الجزر يكون أقل بكثير مما يلزم لقتل هـذه النباتات ـ وهـــذا ما يطلق عليه اســـم تأثير التوليفة أو تأثير الخليط Formulation effect .

وسمية الزيوت المعدنية للخلية الحية يرجع الى دنترة الغشـــاء البروتوبلازمى وينتج ذلك عن ذوبان جزء من الزيت المعدنى فيه مما يؤدى الى وقف عمله ـ ولهذا فأن أول تأثير لذلك هو زيادة كبيرة فى نفاذية

هذا الغشاء مما يؤدى الى انسياب محتويات الخلية الى المسافات بين الخلوية وبالتالى موت الخلايا ثم جفاف الأنسجة ٠

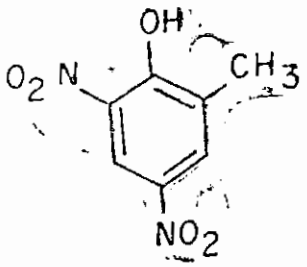
وقد أثبت عدد من العلماء ان سمية الزيوت المعدنية تتوقف على الضغط البخارى لهذا الزيت وعلى ذوبانه فى دهون الخلية ٠ ويمكن زيادة فعالية الزيوت المعدنية فى ابادة الحشائش بأضافة عدد من المركبات الايدروكوبونية الهالوجينية مثل خامس كلوروفينول ، سادس كلوروبنتا ثانى الأين الحلقى ، سادس كلوروبنتانون الحلقى ٠

ثانيا : الفينولات ٠

الفينولات مواد سامة جدا للخلية ولهذا فهى تستعمل كمبيدات بكتيرية وفطرية وللقواقع كما أن استعمالها كأول مبيدات عضوية للحشائش لم يكن مجرد صدفة ـ واستعمال الفينولات كمبيدات للحشائش قد اعطى فرصة قيمة لتوسيع مجالات مبيدات الحشائش نظرا لسميتها العالية ولتخصصها فى التأثير ٠ فنجد ان الفينولات تدخل خلايا الورقة بسرعة فى الكيوتيكل نظرا لذوبانها العالى فيه وتحدث تأثيرها بسرعة جدا نظرا لسميتها الفائقة ولأن التركيزات المطلوبة منها لاحداث السمية ضئيلة جدا ٠

ويوجد نوعين من الفينولات التى تستعمل كمبيدات حشائش وهى النيتروفينولات ـ والهالوفينولات ٠ والهالوفينولات أقل سمية للنباتات من النيتروفينولات وتزداد الفعالية من الكلوروفينول الى ثانى كلوروفينول الى ثالث كلوروفينول الى خامس كلوروفينول PCP الذى يعتبر اقواها فى التأثير ٠ والمركب الأخير تتساوى سميته للنباتات مع سمية ثانى ـ نيترو ـ اورثو ـ كريزول (DNOC) .

ومن المعروف ان ثانى نيتروفينول ينشط تنفس الخلايا الحية كما يوقف تأثير مواد النمو الهرمونية فى نفس الوقت ـ وتأثير هذا المركب يتأثر كثيرا بحموضة الوسط فنجد انه شديد الفعالية فى اختبار غمد



(DNOC)

2 : 4 - Dinitro - O - Cresol

٢ : ٤ ـ ثانى نيترو ـ آورثو ـ كريزول

النجيليات عند رقم حموضة ٥ر٤ وأقل فعالية عند رقم حموضة ٥ر٦ ويفسر ذلك بأن تأثيره يكون على الفوسفوليبيد (الدهون الفوسفاتية) لبروتوبلاست الخلايا ـ وسمية هذه المركبات ترجع الى تأثيرها على التنفس فتعمل على ان تفاعلات الأكسدة التنفسية لا تتصاحب فى حدوثها مع حدوث الفسفرة (أى أنها Uncouplers) ونتيجة لذلك فان عدم تصاحب هذه التفاعلات هو حدوث أكسدة للترايوز فوسفات بدون أن يتكون روابط فوسفاتية غنية فى الطاقة ، حيث انه من المعروف أنه بدون تكون هذه الروابط الفوسفاتية تفشل الخلية فى القيام بوظائفها مما يؤدى الى موتها ٠

ونظرا لأن مشتقات النيتروفينولات تؤدى وظيفتها كمبيدات حشائش عن طريق وقف تصاحب التفاعلات المنتجة لروابط الفوسفات الغنية فى الطاقة بدون التدخل فى عمليات أكسيد الكربوهيدرات فأن الاستبدال بمجموعة الكيلية فى مواضع الاورثو أكثر تأثيرا فى زيادة فعالية هذه المشتقات كمبيدات حشائش عن الاستبدال فى مواضع الميتا أو البارا ، ويرجع ذلك الى ان الاستبدال فى مواضع الاورثو يزيد من اختراق المشتق الفينولى لجدر الخلايا والوصول الى داخلها وبالتالى يزيد الفعالية ٠ ولهذا فان كل مشتقات النيتروفينولات المعروفة كمبيدات

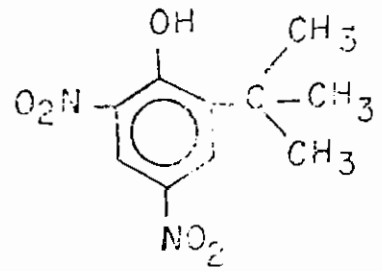
حشائش تكون المجموعة الالكيلية المتصلة بها فى موضع الاورثو ـ وهذه المجموعة الالكلية اذا زاد طولها عن ايثايل فأنها تكون متفرعة · وهـذا يعنى انه فى حالة ما اذا كان الأصل الالكيلى فى موضع الاورثو هوبروبايل فيجب ان يكون متصـلا بالحلقة البنزينية عن طـريق كربون رقم ٢ أى ايزوبروبايل · والبيوتايل يجب أن يكون مشتق ٢ ـ بيوتايل (الذى يسمى دينوسيب [illegible]) أو تيرشيارى بيوتايل (الذى يسمى دينوتيرب [illegible]) أو امايل ثانوى (الذى يسمى دينو سام Dinosam) وهكذا ·

وتزداد فعالية هذه المشتقات جـدا فى الجو الدافىء المشمس ففى هذا الجو يظهر تأثير هذه المركبات بسرعة جدا ·

ويلاحظ أن ثانى النيتروفينولات شـديد السمية للأنسجة الخضراء التى تلامسها ولذا تستعمل كمبيدات عامه غير متخصصه تقتل الحشائش بالملامسة كما يمكن استعمالها على حواف الترع والمصارف والطرق ـ وقد وجد أنها قادره على قتل الحشائش الحولية بينما لا تقتل سـوى الأجزاء التى فوق سـطح التربة من الحشـائش المعمره بينما لا تتأثر الأجزاء منها التى تحت سـطح التربة الا بالأستعمال المتكرر والمتلاحق ولذا يمكن استعمالها فى المحاصيل الساكنة لقتل الحشائش الحولية ·

كما يمكن استعمالها كذلك فى معاملة التربة كمبيدات قبل الانبثاق فى حالة البقوليات والبطاطس والفـول السـودانى وفـول الصـويا والقرعيات · ويستمر تأثير هذه المركبات لمدة ٣ ـ ٥ أسابيع ·

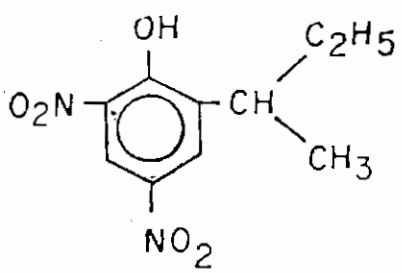
وقد وجد أن انتقالها داخل النبات محدود جـدا ولذا فان تأثيرها بالملامسة فقط وليس لها أى تأثير جهازى ولهذا لابد من التغطية المتجانسة لأسطح النباتات الخضراء المراد قتلها بهذه الفينولات · كما وجد أنهـا بتركيزاتها المنخفضة تحدث سرعة فى معدل تنفس النباتات المعاملة بينما تركيزاتها المرتفعة توقف تماما عملية التنفس · كما تقوم أيضـا تبثبيط عملية الأزدواج Coupling التى تحدث بين الفسفرة وأكسدة البيروفات·



دينوتيرب Dinoterb

2 : 4 - Dinitro - 6 - tert. butyl phenol

٢ : ٤ ثانى نيترو ـ ٦ ـ بيوتايل ثالثى ـ فينـول



دينوسيب Dinoseb

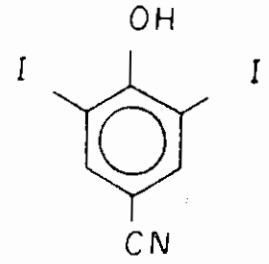
2 : 4 - Dinitro - 6 - (2 - butyl) phenol

٢ : ٤ ثانى نيترو ـ ٦ ـ (٢ ـ بيوتايل) فينـول

كما يعمل ثانى النيتروفينولات أيضـا كمجلطات للبروتين فى بروتوبلازم الخلايا الحية ٠

كما اشار كرافتس وروبنز (١٩٦٢) ان الفينولات تعمل على تجلط البروتين قياسا على فعالية ثانى النيتروفينول فى الجو المشمس ٠

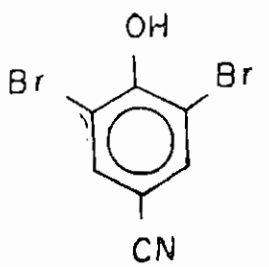
أما مشتقات الهالوفينولات فقد عرف تأثيرها مبيدات حشـائش وأول ما عرف منها هو خامس كلوروفينول PCP ـ الا أن أهم هـذه المشـتقات هى ٢ : ٦ ـ ثانى هالو ـ ٤ ـ سـيانوفينولات التى تعتبر مبيدات حشائش بالملامسة تستعمل فى المحاصيل النجيلية ٠ فقد اورد وين Wain (١٩٦٣) ان هذه المشتقات شديدة الفعالية كمبيدات حشائش بالملامسـة خصوصا مشتق ثانى الأيود المسمى تجاريا باسـم اكتريل (ايوكسينيل) وثانى البرومو ـ ٤ ـ سيانو فينولات المعـروف تجـاريا باسـم بكثريل أو بروميتال (بروموكسينيل) ٠ وأن طريقة تأثير هـذه المشتقات ترجع الى وقف تصاحب تفاعلات الأكسدة والفسفرة والقـوة الاختيارية أو تخصص هذه المشتقات ترجع الى اختـلاف درجات التبليل لأوراق النباتات بهـذه المركبات وهـذا يعنى أن النباتات رفيعة الأوراق ، أكثر تأثرا بدرجة كبيرة بهذه المركبات لزيادة كمية ما يسقط عليها عن النباتات رفيعة الأوراق ٠ ولهذا فتستعمل هذه المشتقات لقتل الحشائش



أيوكسينيل Ioxynil

2 : 6 - Di - iodo - 4 - cyano - phenol

٢ : ٦ ثانى أيودو ـ ٤ ـ سيانو ـ فينسول



بروموكسينيل Bromoxynil

2 : 6 - Dibromo - 4 - cyano - phenol

٢ : ٦ ثانى بروموـ ٤ ـ سيانو ـ فينول

عريضة الأوراق فى المحاصيل النجيلية وخاصة قتل الحشائش الأقل تأثرا بالفينوكس ومشتقاته ٠

كما أشار Wain (١٩٦٣) أيضا الى ان هذه المشتقات ممتازة كمبيدات للقواقع وتستعمل أيضا لقتل الحشائش المائية ـ ولهذا فتستعمل هـذه المشتقات فى المجـارى المائيـة بهدف مزدوج وهو قتل القواقع والحشائش المائية معا ٠

ويوصى فى مصر بأستعمال البرومينال أو البكتريل (وأسـمها الدارج بروموكسينيل) لمقاومة حشائش القمح والكتان بدلا من استعمال مشـتقات الفينوكسى لأن الأخيرة بتأثيرها الهرمونى شـديدة الضرر للمحاصيل المجاورة أو المتعاقبة أو التى تستعمل نفس الآلة فى رشها ٠ وبديهى فان البرومينال أكثر أمانا وأكثر كفاءة فى قتل الحشائش عريضة الأوراق فى المحاصيل المذكورة ٠

من المعروف أن ثانى النيتروفينولات تستعمل كمبيدات حشـائش بالملامسة وذلك بقتل الأنسجة النباتية التى تتلامس معها داخليا ٠ وهـذا التأثير هو نفسه مظاهر تأثير المركبات التى تفصل تفاعلى الاكسـدة والفسفرة Uncoupler of the Oxidative phosphrylation

والدراسـات الكيموحيوية قد أوضحت أن تركيزات منخفضة من

الدينوسيب تعمل على تنشيط التنفس وتثبط امتصاص الفوسفات وتكوين جزيئات الـ ATP بواسطة أقراص أوراق الطماطم والتى حفظت فى الظلام ـ وعلى ذلك فان التمثيل الضوئى لا يمكن أن يستمر حدوثه · وقد ذكر أحد العلماء أنه اذا كان الدينوسيب يقتل النبات بفصل تفاعلى الاكسدة والفسفرة عن بعضهما فان النباتات التى تحتوى على تركيز عالى من الـ ATP ستكون مقاومة لتأثيره الدينوسيب الى حد ما · ولهذا اختبرت أقراص أوراق ثلاثة عشر صنفا نباتيا تختلف فيما بينها طبيعيا فى تركيز الـ ATP واختبرت حساسيتها للدينوسيب ووجدت قدرة هذه الأوراق على تجميع أيون الفوسفات من المحلول فى وجود وفى غياب الضوء ترتبط بمقاومة النبات لتأثير الدينوسيب · ونظرا لأن امتصاص الفوسفات هو الآخر يرتبط مع كمية الـ ATP المتكونة فان الأفتراض أن الدينوسيب يقتل النباتات بوقف تكوين الـ ATP هو افتراض صحيح · وبالأضافة الى ذلك فقد وجد أن أقراص الأوراق التى أخذت من نباتات مقاومة لتأثير الدينوسيب تكون كمية من الـ ATP أكبر مما تكون النباتات الحساسة وفى كلتا الحالتين فان الدينوسيب يقلل من تكوين الـ ATP داخل هذه الأوراق ·

كما وجد عدد من العلماء أن تركيزا ضئيلا من الدينوسيب يسبب ٥٠٪ خفضا فى الأنسياب الألكترونى فى الكلوروبلاستات اثناء عملية التمثيل الضوئى والذى يؤدى بدوره الى تقليل كمية الـATP المتكونه من عملية التمثيل الضوئى · وأن هذه العملية لا تعتمد على الضوء الا أنه لوحظ أن الضوء يساعد على زيادة حدوث السمية للنسيج · وطبيعى فان الأبحاث التى أجريت على الدينوسيب تدل على أنه يقتل النباتات بتأثير مزدوج على التنفس وعلى عملية التمثيل الضوئى · والشىء غير المعروف على وجه الدقة هو الأهمية النسبية لكل منهما فى احداث الموت للأنسجة نظرا لأن الدينوسيب يؤثر تأثيرا ضارا على كل من الميتوكوندريا (موقع حدوث التنفس فى الخلية) وعلى الكلوروبلاستات (موقع حدوث التمثيل الضوئى فيها) ·