

الباب الخامس

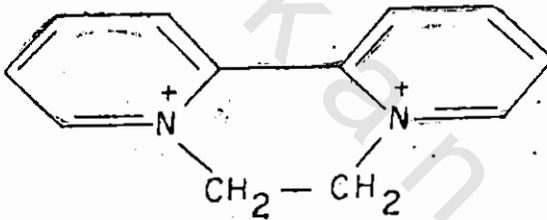
أملاح ثانى البريديليوم

- 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 لانه 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 •

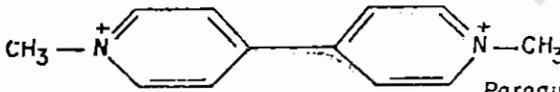


$2 Br^-$

Diquat دايكوات

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

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



Paraquat

$2 Cl^-$
باراكوات

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

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

ثانيا : الاستعمالات التطبيقية : -

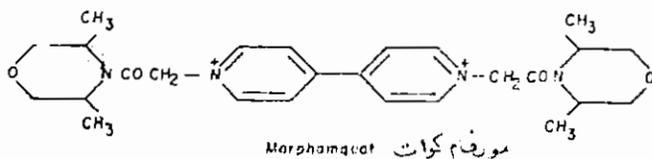
هذه المركبات - باراكوات ودايكوات - هى مبيدات باللامسة وتسبب ذبول وجفاف للأنسجة الخضراء التى تسقط عليها عند التطبيق بعكس مجموعة المبيدات الشبيهة بالهرمونات التى يتسبب عنها نعوات

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

وأهم 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 لأنه بمجرد وصول قطرات هذه المبيدات الى التربة يقف تماما أى تأثير سام لها على النباتات ولا يمكن للنبات امتصاص هذه البقايا من التربة .

ولهذا فيمكن استعمال هذه المبيدات فى أى وقت قبل انبثاق نباتات المحاصيل قبل الزراعة أو بعد الزراعة . وأحيانا يستعمل هذا المبيد كعزاق كيمائى 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 الكريامويل 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 الأتثاق لحشائش المحاصيل النجيلية .



ثالثا : الخواص الكيماوية والطبيعية :

يمكن تلخيص الخواص الطبيعية والكيماوية للباراكوات والديكوات

فى النقاط التالية : -

١ - هذه المركبات هى أملاح حقيقية - متأينة - تذوب فى الماء

ولا تذوب فى المذيبات العضوية .

٢ - ثابتة فى الوسط الحامضى والمتعادل - فلا تتحطم بغليانها

مع حامض الكبريتيك - وهذه هى الطريقة المتبعة عند استخلاص هذه

المركبات من التربة .

٣ - هذه المركبات غير ثابتة فى المحاليل القاعدية - ويتحطم

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

ملونة .

ويبدو أن هذه المركبات تتكون من انفتاح احدى حلقتى البيريدين -

أما الباراكوات فأكثر ثباتا فى الوسط القلوى من الدايكوات ، فيتحطم

عند رقم حموضة ١٢ (باضافة الصودا الكاوية المركزة) فيتلون

المحلول باللون الأصفر ثم البنى ثم الأخضر ثم الأزرق أو القرمزى .

٤ - أكسدة الباراكوات بمحلول قلوى من حديدى سيانيد

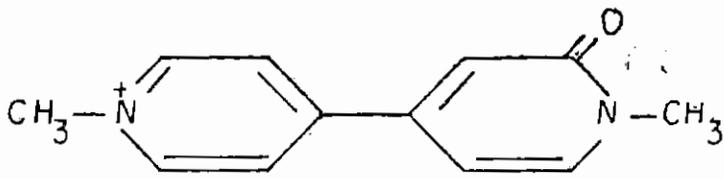
البوتاسيوم يعطى مركبين ملونين هما ثانى البيريديون (أزرق) واحادى

البيريديون (أصفر) .

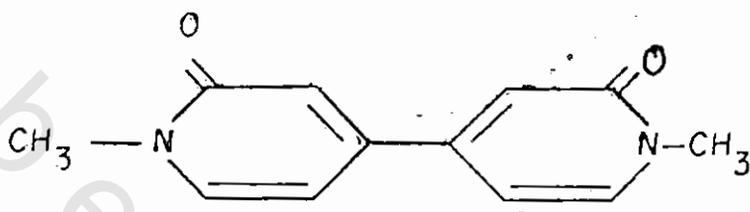
٥ - أكسدة الباراكوات بمحلول فوق أكسيد الأيدروجين تعطى

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

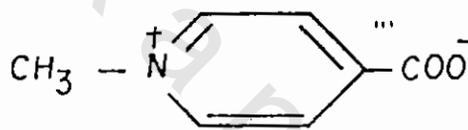
- ١ - ميثايل - ٢ بيريدون وثانى البيريديون واحادى البيريديون .



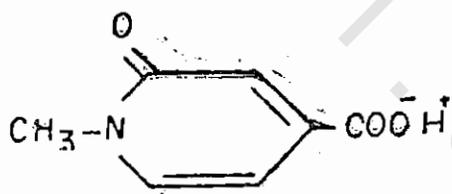
أحادي البيريدينون



ثنائي البيريديون



أيون ٤ - كربوكسي - ١ - ميثايل بيريدينيوم



كربوكسي - ١ - ميثايل - ٢ - بيريدون

والأكسدة العنيفة بحلول فوق أكسيد الأيدوجين القلوي ينتج حامض اكساليك كنتاج رئيسي لعملية الأكسدة .

٦ - أكسدة الدايكوات في الوسط القلوي 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 باللامسة على الرغم

من أن الدايكوات والباراكوات ينتقلان داخل النبات الى حد ما .

٢ - يعتمد تأثيرهما السريع الى حد كبير على ظروف الضوء -

فضوء 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

التصالحها (الاستبدال الأيوني على معادن الطين) ترجع إلى تحملها
 شحنة موجبة بالإضافة إلى أن شكل الجزيرء مسطح مما يسهل جدا
 حدوث الاستبدال بها على سطح حبيبات التربة - وهذا التصالح لا يفيد
 فقط في وقف 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 لايزيل التأثير الفسيولوجي لهذه التركيبات لانه
 لايفسل مسبقاتها من على أوراق النباتات للرطوبة بها - ولهذا يحدث
 أن تسقط الأمطار أثناء رش هذه المركبات على الأوراق - ومع ذلك فإن
 الرش في هذه الحالة يعطى نتائج مرضية أيضا -

٧ - هذه المركبات تمتص بسرعة بأنسجة النباتات وذلك فسقط
 الأمطار بعد الرش بفاثق 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 قلبية بنية اللون مثل
 سيقان الاترع الناضجة أو جذوع الأشجار لا تتأثر بهذه المركبات إذا
 ما سقطت عليها ولهذا يمكن استعمالها بأمان كلاف حول جذوع أشجار
 الفاكهة - ويجب ان نلاحظ ان 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 -

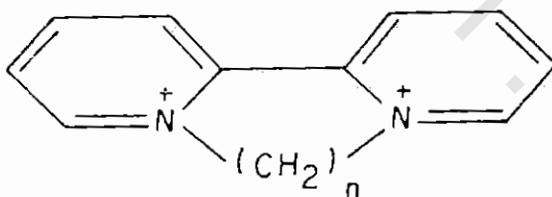
١١ - يستعمل هذين المركبين بمعدل من ٠.١٢٥ - ١٠ رطل/فدان
 ويعتمد ذلك على طريقة التطبيق وعلى المحصول . ولكن المعدل المنصوح
 باستعماله هو من ٠.٥ - ١٠ رطل/الفدان .

خامسا : العلاقة بين التركيب الكيماوى والتأثير الحيوى : -

يمكن تلخيص العلاقة بين التركيب الكيماوى والتأثير الحيوى فى

النقاط التالية :

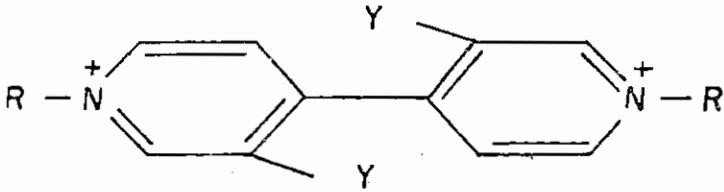
- ١ - ليست كل أملاح ثانى البريديليوم فعالة كمبيدات حشائش .
- ٢ - جزيئات ثانى البريديليوم الفعالة كمبيدات حشائش هى
 الجزيئات ذات التركيب المسطح أو الجزيئات التى يمكن لحلقتى البيريدين
 فيها - واللذين يكونان هيكل الجزيء - أن يكونا فى نفس المستوى أى
 أقرب الى التسطح . وأى انثناء فى الجزيء - ولو كان قليلا - 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 الكترونات بأى من احدى
 الذريتين فى الوصول الى مسارات بأى للذرة الأخرى الأمر 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

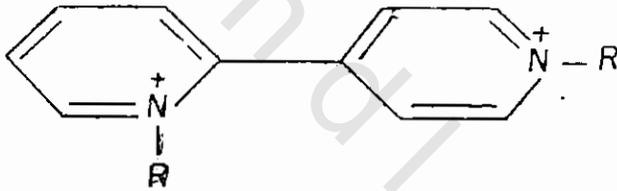
- يكون مسطحا فقط عندما $n=2$ وقد وجد فعلا أن الجزيء الوحيد
 الفعال كمبيدات حشائش من هذه السلسلة المتجانسة هو عندما $n=2$
 أيضا - وتقل الفعالية جدا عندما $n=3$ وتندعم تماما عندما $n=4$

أما في الكاتيون ٤ : ٤ - ثاني البريديليوم التالي :

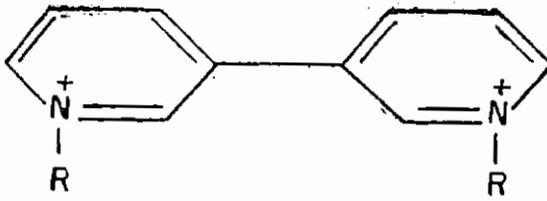


فانه مادامت المجموعة Y هي أيروجين فان الجزئ يصبح فعالا في مقاومة الحشائش عندما R تكون مجموعات الكيلية مختلفة . وعندما يستبدل الأيدروجين في المواضع ٢ : ٢ بمجاميع ميثايل أي (Y=CH₃) فان وجود هاتين المجموعتين في الجزئ لا تعطى الفرصة لحلقتي الجزئ أن يكونا في نفس المستوى وبالتالي نجد أن الفعالية تنعدم تماما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

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 - ثانى 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 أن يطابقه أى مركب ثنائى البريديليوم فعال كمبيدات حشائش . فقد وجد مثلا أن كل المركبات النشطة بيولوجيا تعطى أصول حرة باختزالها بالكترولن واحد وأن جهد الأكسدة والاختزال لهذا الاختزال يجب أن يقع فى المدى من - ٣٠٠ ميلي فولت الى - ٥٠٠ ميلي فولت 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 لثبات 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 أن هذين المشتقين لا يمكنهما تكوين اصول
حرة ثابتة باختزالهما وذلك لأنه بالنظر الى وضع ذرات النتروجين فيهما
يتضح أن عدد أشكال التارجج resonance forms الممكنة لهذه
المركبات أقل كثيرا عما فى حالة الدايكوات والباركوات ، وبالتالي فان
الأصل الحر المتكون يكون أقل ثباتا نظرا لقلّة طاقة عدم تحديد المكان
للإلكترونات Delocalization energy فى الأصل الحر .

ولهذا فانه من الثابت من وجهة نظر الكيمياء الطبيعية أن كل
المركبات النشطة حيويًا كمبيدات حشائش يمكنها أن تختزل لتكون أصول
حرة ثابتة وتذوب فى الماء وأن النشاط الحيوى لهذه المركبات يرجع الى
اختزالها داخل الخلية الحية الى هذه الأصول 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
إذا ما عرض للضوء فى أى لحظة بعد رشه .

وفى الاحوال الذى غمست فيها احدى ورقات النبات فى محلول
الدايكوات وتركت فترة فى الظلام ثم نزعت 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 وأن هذا التركيز قد أظهر تأثيره بتعريض النبات كله للضوء .

٣ - أظهرت التجارب ان مدى التأثير الابدائى 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 اصولها الحرة كما أن الأكسجين الجزيئى هو شرط أساسى أيضا لحدوث موت للنباتات المعاملة بهذه المركبات . لأنه قد وجد أنه فى وجود الضوء وفى غياب الأكسجين لم يمكن للدائكات 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 الأكسجين 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 الدائكات لم تستطع خلاياها أن تكون الكلوروفيل عندما عرضت للضوء وهذا يدل على أن هذه المركبات تؤثر على عملية تخليق الكلوروفيل نفسه .

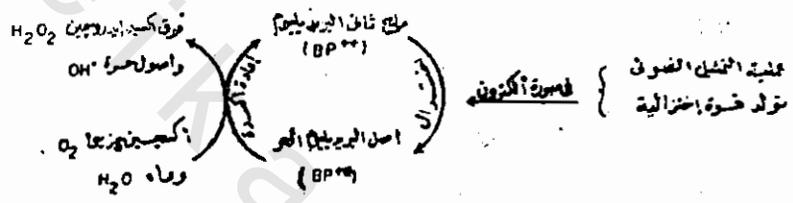
سأبدأ : المذخبات الكيماوية الحيوية :

تتلخص التأثيرات الكيماوية الحيوية لهذه المركبات فيما يلى :

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

٢ - يرجع التأثير القاتل للحشائش لمركبات ثنائي البريديليوم الى اختزالها 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 يساوي - ٣٢٤ ملليمفولت ، هو أكثر حاملات الإلكترون التي تساهم في عملية التمثيل الضوئي في جذب الإلكترونات الا أنه قد عرّف حديثا ان الفروودوكسين Ferredoxin الذي جهد الأكسدة والاختزال لها حوالى - ٤٣٠ ملليمفولت هي التي تلعب الدور الرئيسى في تفاعلات نقل الإلكترونات داخل الخلايا النباتية وفي البكتريا .

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

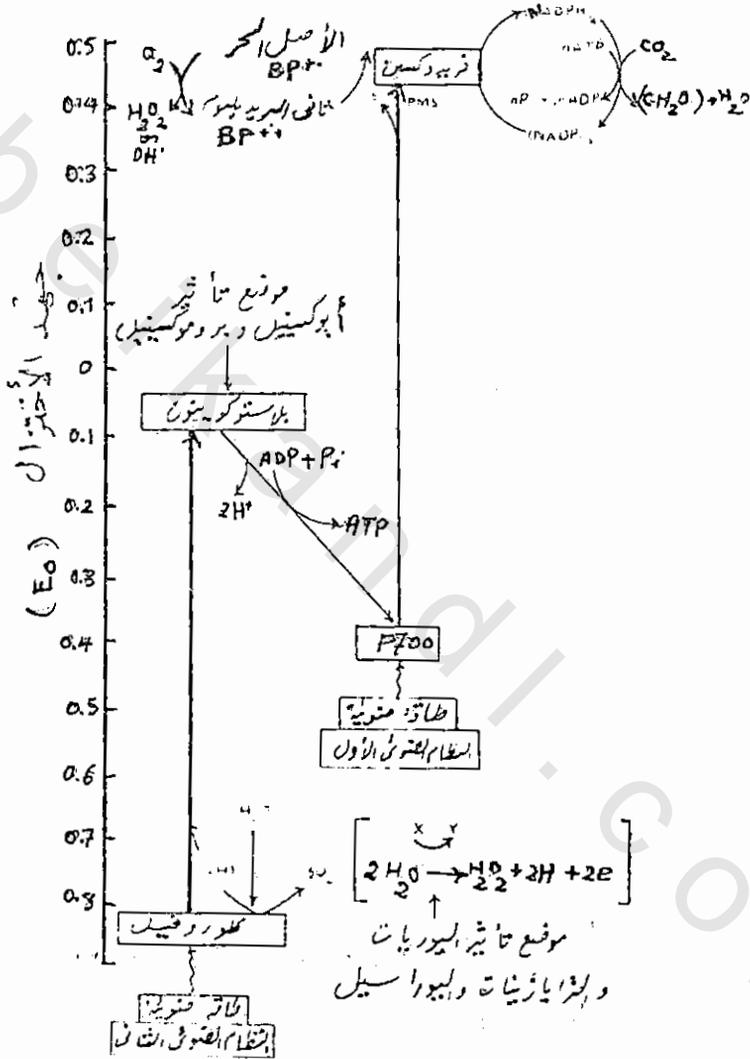
٤ - دلت الابحاث السابقة ان املاح ٤ : ٤ - ثنائى البريديليوم تساعد على حدوث الفسفرة في عمليات التمثيل الضوئي للكلوروبلاستات المعرضة للضوء في وجود الـ ادينوسين ثنائى الفوسفات ADP والفوسفات غير العضوى . كما أن الدايكوات يعمل كحامل الكتروناث في أنظمة مشابهة .

٥ - على الرغم من أن المركبات الأخرى القابلة لأن تختزل مثل الفينازين ميثوكبريتات (PMS) وفيتامين ك K يمكنها أن تساعد على حدوث الفسفرة في 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 في عمليات التمثيل الضوئي وذلك لأنه قد وجد أن الدايكوات مثبت تنافسى لأختزال الـ NADP بواسطة الكلوروبلاستات المعزولة .

٧ - يمكن تفسير الاختزال الضوئي لاملاح ثنائى البريديليوم في 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 لامتناس الضوء الطويل الموجة (أقصى امتناس حوالي ٧٠٠ مليمكرون) وذلك كما يبدو من الشكل :-



شكل (١) : الموضوع المقترح لتأثير أملاح ثنائي البريدليوم 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 ذى الموجات الطويلة .

٩ - كما تم اثبات أن الباراكوات أمكن اختزاله بالنظام الضوئى الثانى photosystem II وذلك باستعمال طفره من البكتيريا التى تقوم بالتمثيل الضوئى لا يوجد بها النظام الضوئى الأول photosystem I الا أن معدل الاختزال بهذه السلالة (الطفره) فى وجود ضوء قوى لا تتعدى ثلث معدل اختزاله فى نفس الضوء بواسطة السلالة العادية من نفس البكتيريا التى تحتوى على النظام الضوئى الأول photosystem I وهذا يعنى أن هذا النظام الضوئى الأول هو الأساسى فى عملية اختزال أملاح ثاتى البريديليوم .

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

(ب) دلائل حدوث أكسدة للأصل الحر المتكون :

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

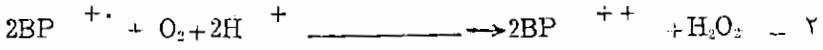
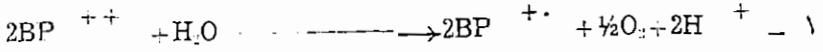
سريعا - مما يدل على حدوث اعادة الاكسدة re - oxidation للمركب
الذى سبق اختزاله .

٢ - لاحظ عدد من البحاث عملية اعادة الاكسدة التى تتبع
اختزال املاح ثانى البريديليوم بواسطة الكلوروبلاستات المعرضة للضوء
- اى انه بتعريض الكلوروبلاستات للضوء يحدث اختزال لهذه الاملاح
وبحجب الضوء عنها بعد ذلك يحدث اعادة اكسدة لها ويختفى اللون
الاصول المتكونة فى وجود الضوء . وبتكرار 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
بواسطة 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 اخرى غير سامة فى وجود انزيمات الكاتاليز والبيروكسيديز وغيرهما وذلك كما يلى :

كلوروبلاست



كاتاليز



وعموما فان



٤ - امكن اثبات تكون فوق اكسيد الايدروجين اثناء الاكسدة

الهوائية فى محلول الباراكوات الذى سبق اختزاله كيمائيا وقد تم اثبات ذلك بملاحظة أن مخلوط التفاعل يمكنه تحويل ساليسالديد الى الكاتيكول . كما تم اثبات أن الاختزال الضوئى للدايكوات 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

جانبى .