

Chem. Bilal A. Al-Rifaii

الكيميائي بلال عبد الوهاب الرفاعي

مدرب التقنيات الصباغية في الاتحاد العربي للصناعات النسيجية و غرفتي صناعة دمشق وحلب دمشق: هاتف: 011 3440538 محلب: 021 2262139 ، جوال: 0944 584316 001 مشق.

صناعة المبيدات

1- تمهيد: في خضم التزايد والانفجار السكاني الذي يشهده العالم اليوم، كان لا بد للبشرية من السعي الحثيث لتأمين الغذاء الكافي لمليارات البشر التي تعيش على سطح كرتنا الأرضية، فبدأت زيادة المساحات المزروعة، ومكننة الزراعة، ودخول التقنيات الزراعية، ومع ذلك لم تنته المشكلة بسبب صنوف الحشرات والفطور التي كانت تقوض كل البرامج التي وضعتها الهيئات الزراعية في العالم، إضافةً لكونها عامل نقلٍ للأمراض ونشر الأوبئة، لذا بدأ الكيمياويون بالبحث عن الحل، فبدأ البحث عن المركبات التي يمكنها إبادة هذه العوامل ضمن إطار النقاط التالية:

- عدم سميتها للنبات نفسه
- عدم تسببها بتلوث البيئة قدر المستطاع.
 - رخصها وتوفر موادها الأولية.
 - سهولة تداولها واصطناعها.

وكما سنرى لاحقاً فإن من المهم لهذه المادة أيضاً أن لا تتفكك بتأثير الضوء عند رذها على النباتات لتعطي مواد سامة كما هي حال الدددت الذي يتفكك لمجموعة من المواد السامة التي تنتشر مع النبات بحسب دورة الطبيعة حتى اكتشفت في لحم القطرس الذي يعيش في القطب الشمالي.

ولاستعمال المبيدات الحشرية أساليب عدة، ومن الأساليب المعهودة والمتبعة، نجد الرش والسقي وإطلاق الضباب والرش الهوائي والتدخين، على أن الرش أفضل الأساليب جميعها.











2- أساليب استعمال المبيدات: بما يتوافق وأسلوب استعمال المبيدات فإننا نجد أن هذه المبيدات يجب أن تتوافق في شكلها مع هذا الأسلوب أو ذاك كما سيتبين لنا لاحقاً:

2-1- مبيدات الرش: على المبيدات التي يتم رشها على التربة الزراعية أن تتسم ببعض الثبات والالتصاق بحبيبات التربة كي لا نفقدها بعد رشها مباشرة بفعل الماء والهواء والأحوال الجوية السيئة، لذا ولنتمكن من هذا فقد اضطرت الصناعة لتحميلها على بعض المواد كالطلق والحوار والطين، أو مع بعض المواد العضوية التي يمكننا مزجها بهذه المواد كعوامل فعالة كالطحين والنشارة والنخالة.

2-2- مبيدات الرش الهوائي: مع هذه المواد وكي نتمكن من سهولة رشها فإننا نلجاً للمواد الحاملة، وبخاصة لإمكانية سقوطها على الأرض بسبب وزنها الذي يحد من التصاقها بسوق وأوراق الشجر.

2-2- المبيدات المسحوقة: يمكن لهذه المبيدات بسحقها ناعماً أن تصير معلقاً في الماء، وبخاصة إذا ما أضيفت لها بعض العوامل المبللة والمبعثرة كالمبلاس والكازئين وقطران صناعة الورق، إضافة لبعض العوامل الأخرى كالكازئين والنشاء والديكسترين والصمغ العربي والايتيرات السيليلوزية، ويتم أحياناً تداول هذه المواد تجارياً على شكل عجينة أو على الشكل الجاف بحيث يعطى مزجها مع الماء معلقاً أو مستحلباً.

<u>4-2- المبيدات الصبابية</u>: ينتشر استخدام مثل هذه المبيدات يوماً بعد يوم، وبخاصة أنها تباع على شكلها الصالح للاستخدام المباشر. أما عن المواد الحاملة فغالباً ما تكون زيوت أو محلات عضوية منخفضة درجة الغليان





<u>5-2- مبيدات التدخين والتغويز:</u> ليست مبيدات التدخين إلا مواداً يمكنها أن تتفحم ببطء بصورة أو بأخرى، ونجد منها مطحون الخشب المشرب بنترات البوتاسيوم، والذي تقع أقطار حبيباته بحدود (0.3-2 ميكرون) أما مبيدات التغويز فهي التي تتبخر بدرجة حرارة الجو.

3- تصنيف المبيدات: تصنف المبيدات في صنوف عدة بحسب الغرض المرجو منها، وتبعاً لتصنيفها هذا نجد أساليباً عدة في طرق استخدامها كما مر معنا، ومن أهم هذه الصنوف:

- 1. المبيدات الحشرية.
 - 2 مضادات التعفن
 - 3. مبيدات الفطور.
- 4. مبيدات الأعشاب.
- 5. مبيدات القوارض.

ففي حين أن المبيدات الحشرية لا تؤثر في تراكيزها وتراكيبها المتداولة كثيراً في القوارض كالجرذان والفئران... فإننا نجد أن مبيدات القوارض تفي بذلك الغرض، أما مبيدات الفطور فقد تؤثر أو لا تؤثر في الحشرات أو القوارض، ومهما يكن من أمر فلا يمكنهما تخليصنا منها ومن آثارها.

4- مبيدات الحشرات:

<u>1-4- مبيدات الحشرات الطبيعية المعدنية والعضوية</u>: نجد ضمن هذه الفئة أن لفئة مركبات الزرنيخ أو الكبريت أهمية كبيرة، على أن مركبات الزرنيخ الطبيعية أقل أهمية على العكس من مركباته الصنعية، أما الطبيعية العضوية فليست إلا مجموعة من النباتات التي تستعمل على شكل مسحوق ناعم، أو بأشكال أخرى.

4-1-1- مركبات الدريس: عُرف الدريس Derris منذ القديم كسم وطّعم ناجع لاصطياد الأسماك، وكطعم للنبال والسهام، ويقوم الدريس أصلاً على مركب عطري هو الروتونون Roténone وبعض المركبات المشابهة:

Roténone

تتمتع هذه المادة ببنية بلورية بيضاء غير حلولة بالماء، وحلولة جداً في الكثير من المحلات العضوية وعلى رأسها رابع كلور الكربون CCl_4 ، أما في بعض المحلات الأخرى كالبيريدين فغير ثابتة.



و بما أن هذه المادة تؤخذ من بعض الأشجار والنباتات فإنها تؤخذ لآلات سحق هذه الأشجار، إما من نموذج الأسطوانتين أو بالطرق، لتبدأ عملية سحق في جو من غاز الكربون خوفاً من تأكسد الروتينون العالي الحساسية، وكثيراً ما نلجأ بعد عملية السحق لإضافة عوامل استحلاب معتدلة كون القلوية تنقص من الفعالية بعض الشيء.



تستخدم هذه المبيدات عادة لحماية الخضار والفواكه قبل قطافها بمدة قصيرة كونها تتأثر كثيراً بالأشعة الضوئية وأكسجين الهواء، وتبدو التراكيز التجارية لهذه المواد غير مؤذية لحيوانات الدم الحار، إذ تبلغ DL_{50} لها للأرانب:



 $LD_{50} = 300 \text{ mg/kg}$

<u>4-1-2</u>- مركبات النيكوتين: وهي المادة الفعالة في التبغ، والتي تتلون باللون الأصفر أو الأسمر بتأثير الهواء والضوء، حلولة بالماء والايتر والايتر البترولي والزيوت الدسمة:

 $DL_{50} = 30 \text{ mg/kg}$ يمكن للنيكوتين أن يخدر الإنسان عند تناوله بمقدار 1 ملغ/كغ، أما التسمم عن طريق الفم فتبلغ $DL_{50} = 30 \text{ mg/kg}$ أرانب، ويمكننا عند استخدام النيكوتين حراً أو بتركيبه في خليط معين كما في النموذجين التالبين:

ماء	مبللات	نيكوتين (95-98 %)	الخلطة
% 40	% 32	% 28	مركزة
% 93	% 4	% 3	ممددة

ويبين الجدول التالى مقارنة نموذجية بين النيكوتين وبعض المبيدات الأخرى:

مقارنة نموذجية بين النيكوتين وبعض المبيدات الأخرى								
المبيد تركيز السائل % قضاؤه على الحشرات %								
90-100, 100	0.01-0.025	النيكوتين						
50, 100	0.001-0.005	بارا نترو فينيل فوسفات ثنائية الايتيل						
100	0.005	بارا نترو فينيل تيو فوسفات ثنائية الايتيل						
80-100	1.0	D.D.T						

أما عن استخلاص النيكوتين من التبغ، فإن أنواعاً خاصة من التبغ هي التي تعتبر الأصلح اقتصادياً لاستخلاص النيكوتين، إذ تؤخذ بقايا صناعة الدخان وتعالج بالماء البارد الحاوي على بعض ماءات الكالسيوم لمدة 24 ساعة، ومن ثم نلجأ للجرف ببخار الماء بحيث يبقى محتوى الوعاء رطباً دون أن يكون مبللاً، مع ضرورة عدم تجاوزنا لحرارة 100 م، ويتم تحرير النيكوتين من جديد بإضافة ماءات الصوديوم، ومن ثم الاستخلاص بإضافة ايتر البترول فتبخير المحل لنحصل أخيراً على النيكوتين بنقاوة (95-98 %)، على أن نلجاً في أحوال خاصة لتقطيره تحت الفراغ.

و غالباً ما يتم استخدام النيكوتين على شكل مسحوق، وبخاصة عندما يكون على شكل كبريتات النيكوتين، كما كان يستخدم في الولايات المتحدة تحت اسم Black laefuo، وهي مادة غير قابلة للتبخر.

أما كبريتات النيكوتين التجارية فهي محلول بتركيز 40 % نيكوتين، في حين أن مركباتها اللابلورية والتي تستخدم بطريقة الرش فتحتوي وسطياً 3.6 % نيكوتين، ما يقتضي وجود مواد حاملة قلوية كالكلس والحوار والكاؤولين، أما ولجعلها مادة سامة فيفضل تحميلها على المواد الحمضية أو المذيبات العضوية.

ولمركبات النيكوتين الأخرى فعل مماثل لما سبق وأشرنا إليه، إذ تحوي معلقاتها 0.2-0.025 % نيكوتين فعال، ويستخدم آنئذ لمكافحة الحشرات الصغيرة، أما مع الحشرات القارضة فيفضل استخدامها على شكل طعم ثابت، في حين أنه وعند استخدامها بطريقة التدخين فيتم تحضيره بادمصاصه على ورقٍ خاص بحيث يبلغ تركيزه عملياً 0.03-0.03 ملغ/ليتر هواء.

 $-\frac{1}{2}$ مركبات البيرتر: صنفت مركبات البيرتر Pyréthre ضمن مجموعات أربع تقوم على تفاعل غولين مع حمضين أثنين، على الشكل:

مجمو عات مركبات البيرتر Pyréthre							
استر لغول البيروترولون Pyréthrolone مع حمض الكريز انتوم Chrysanthéme	أحادي الكربوكسيل	Pyréthrine I	البيرترين 1				
استر لغول البيروترولون Pyréthrolone مع حمض الكريز انتوم Chrysanthéme	ثنائي الكربوكسيل المؤستر بزمرة ميتيل	Pyréthrine II	البيرترين 2				
استر لغول السيرولين Cinérine I استر لغول السيرولين Chrysanthéme	أحادي الكربوكسيل	Cinérine I	السينرين 1				
استر لغول السيرولين Cinérine II مع حمض الكريز انتوم Chrysanthéme	ثنائي الكربوكسيل المؤستر بزمرة ميتيل	Cinérine II	السينرين 2				



وتم في الآونة الأخيرة الحصول على البيرترين صنعياً كما في اصطناع للرياد المحسول على البيرترين باستخلاصه إما برباعي كلور الكربون أو بكلور الايتيلين ومن ثم بتبخير المحل، أما وكمواد أولية يُستخلص منها البيرترين فنجد أزهار فصيلة الاقحوان التي تحتوي على ما يقارب 0.5-400 كغ منه من 300-400 كغ أزهار جافة.

يعتبر البيرترين 1 و 2 شديدا السمية والفعالية بالنسبة للحشرات، ويؤدي تعرضهما للهواء والضوء لفسادهما إلا إن أضفنا بعض الهيدروكينون الذي يحد من سرعة تفككهما، ويفقد معلقه عملياً ما يقارب 20% من فعاليته بخزنه عاماً كاملاً، أما أثر الحموض والأسس عليه فيتجلى في تصبينهما له، ويتوجب تدارك وجود مركبات زرنيخات الكالسيوم والكلس الحي والمبللات القوية في معلقاته، وتعتبر عملية استخلاصه نقياً عملية باهظة الكلفة جداً ما يدعونا لتداوله بتراكيز مختلفة.

ومن المركبات التي يدخلها البيرتر نجد الفليت Flit المستخدم في إبادة الذباب والحاوي على أجزاء نفطية عديمة الرائحة تقريباً، ويستخدم البيرتر بتراكيز تقارب 0.1% عندما يحضر مسحوقاً، وبتراكيز تقارب 1% عند استخدامه بطريقة الرش، وكثيراً ما يؤدي البيرتر لشلل تام، لذا تُضاف له نسبة من الـ D.D.T لجعل الشلل تاماً وضمان الإبادة التامة.

ووصل العلماء أثناء البحث عن مركبات ذات فعالية أكبر لمجموعة مركبات السينورجيك Synergiques الأكثر فعالية من كل مكون من مكوناتها منفرداً كما تشير كلمة Synergie، ويعد مركب بيبرونيل بوتوكسيد Le Pipéronyl من كل مكون من مكوناته الأخرى، وقد عرفت مركبات butoxyde أهم أفراد هذه المجموعة، إذ يحتوي جزء بيرترين إلى b-8 أجزاء من مكوناته الأخرى، وقد عرفت مركبات أخرى مثل N- ايزو بروبيل أميد، وN- ايزو بروبيل لونديسيلين أمين.

وعُرف حديثاً مركب السوذوكان Sésoxane والذي هو عبارة عن: 2- (ايتوكسي - ايتوكسي)- ايتيل - 3،4- ميتيلين ديوكسي فينيل أسيتال الأسيت ألدهيد.

2-4- مبيدات الحشرات الصنعية المعدنية:

-1-1- المركبات الزرنيخية: للمركبات الزرنيخية اليوم أهمية كبيرة في عالم المبيدات الحشرية، فتستخدم زرنيخات الرصاص مثلاً لمكافحة حشرات الثمار إلى جانب بعض المبيدات الحشرية الأخرى، والتي منها الـ D.D.T والليندان واسترات الفوسفور.

وتتميز المركبات الزرنيخية عموماً بسهولة استعمالها كوننا يمكننا تحضيرها على شكل معلقات أو استخدامها بطريقة الرش أو بالتغويز كما هو الحال عند مكافحة النمل، ويتم تحضير المبيد الزرنيخي في ألمانيا وفق النسب والمكونات التالية:

كلور الباريوم	كاؤولين	لواصق من الايتر السيليلوزي	قطران السيليلوز	Ca ₃ (AsO ₄) ₂ . CaO
% 1	% 15-3	% 1	% 15-3	% 80

ويستخدم عموماً لتحضير معلق زرنيخات الرصاص أو الكالسيوم تركيز 0.4-1%، وعند الرغبة بتحضيرها مساحيقاً، فإنه لا يُلجأ عادة لأملاح حمضية كونها تخفض من انحلالها، بل يُلجأ للقلويات كالكلس والحوار والكاؤولين.

ويشترط للمركب كي يكون ساماً أن يكون حلولاً أولاً، وهذا ما يجعل مركبات الزرنيخي أكثر سمية من مركبات الزرنيخ نفسه كونها أكثر انحلالاً، وتفوق زرنيخات الكالسيوم زرنيخات الرصاص سمية أيضاً كونها شديدة الحلمهة.

وتستخدم مركبات الزرنيخي كمبيد حشري بشكل خاص للنمل والجراد، ونستعرض فيما يلي بلمحة بسيطة عن زرنيخات الرصاص وزرنيخات الكالسيوم:

 $PbH_4(AsO_4)_2$ والثانوية $PbH_4(AsO_4)_2$ والثانوية يمكننا أن نميز بين هذه الزرنيخات الزرنيخات الأولية $PbH_4(AsO_4)_2$ والثانوية يمكننا تحضيرها بإمرار والثالثية والتي يمكننا تحضيرها بإمرار على أن الوحيدة المستخدمة بين هذه الزرنيخات هي الثانوية، والتي يمكننا تحضيرها بإمرار حمض الزرنيخ بمعلق الليتارج PbO_3 ، أو بتفاعل أكسيد الرصاص مع حمض الزرنيخ في وسط من حمض الخل الثلجي وحمض الأزوت، أما درجة القلوية فيتم تحديدها من النسبة As_2O_3/PbO_3 ، إذ تبلغ للزرنيخات الثانوية O.515، وللثالثية وحمض الملح الناتج حتى O.516 ميكرون، ويتوجب غسل الثمار المعالجة بهذه المركبات معها قبل تناولها.

u- زرنيخات الكالسيوم: غالباً ما تكون معتدلة لاحتواء منتجاتها الصنعية على زرنيخات الكالسيوم الثانوية والخماسية $CaSH_2(AsO_4)_4$ بكميات متباينة، وتحتوي زرنيخات الكالسيوم المحضرة بالدرجة 90 م على كمية كافية من الزرنيخات القلوية [$Ca_3(AsO_4)_3.Ca(OH)_2$] المتميزة ببطء انحلالها.

يمكن للزرنيخات المعتدلة وبتأثير درجات الحرارة العالية وفي جو رطب يحتوي غاز ثاني أكسيد الكربون أن تتحول لزرنيخات سهلة الانحلال جداً، ويتم تداول الزرنيخات في الولايات المتحدة على الشكل:

ماء	حمض زرنيخ حلول بالماء	أكسيد الزرنيخ
% 1	0.6 % كحدٍ أعلى	% 40

وفي حين أنه يُحذر من مزج المركبات الزرنيخية بأنواع الصابون أو الفلورو سيليكات، فإنه من المجدي مزجها مع النيكوتين أو الكبريت أو الزيوت المعدنية.

2-2-4 مركبات الفلور: نجد فلور الصوديوم الحلول كلياً في الماء وجزئياً بالايتانول على رأس قائمة هذه المواد، ويتميز هذا الملح بخطره على النباتات غير الناضجة ما يمنع من استخدامه معها، وعلى العكس من ذلك نجده ممتازاً في مكافحة العت والنمل كونه ضاراً بحيوانات الدم الحار، ولكن ضرره دون المركبات الزرنيخية.

أما فلورو سيليكات الصوديوم فيتم استخدامها مع النباتات العالية المقاومة نسبياً، علماً بأنه حلول بالماء بمقدار 10% فقط، ويتم استخلاص منتجاته التجارية عادةً من بقايا الأسمدة الفوسفاتية.

وفلورو سيليكات الباريوم مركب غير حلول بالماء، وحموضة محلوله المشبع 2.4 pH: 2.4 لذا وجب مزجه مع بعض المواد القلوية للتخفيف من أثره التآكلي.

الكريوليت Na_3AlF_6 ملح أبيض اللون، ويمكننا تحضيره بنقاوة تصل حتى 98%، ويتميز بعدم تسببه بأي ضرر للنباتات وسمية منخفضة جداً للإنسان لضعف انحلاله والذي يقارب 0.004-0.006، وتستخدم المركبات الغلورية عادةً لحماية الأخشاب من الغطور والحشرات الأخرى، ولحماية الصوف من العت.



 Na_3AlF_6 الكريوليت

<u>3-4- مبيدات الحشرات الصنعية العضوية</u>: اضطرت الحاجة الزراعية المتزايدة لمكافحة الآفات العلماء للبحث عن مركبات يمكنها أن تلبي حاجتنا واصطناعها بشكلٍ اقتصادي، وتوصل العلماء لمركبات كثيرة يمكننا تصنيفها بحسب بنيتها وليس بحسب استخدامها:

4-3-1- مجموعة الكربازول: أكثرها شهرة هو 8،6،6،1- رباعي نترو الكربازول الذي استخدم لفترة طويلة في ألمانية كمبيد حشري للبساتين، ويباع هذا المسحوق عادةً باسم النيروزان Niroszn، ويتميز بانتقائيته العالية لقتل الحشرات الضارة دون النافعة، على العكس من المركبات الزرنيخية التي تودي بهذه وتلك، ومما تجدر الإشارة إليه هنا أن العقبة الوحيدة لهذا المركب هي خطر حدوث انفجار أثناء تحضيره.

يتم تداول النيروزان تجارياً على شكل مسحوق يمكننا استخدامه بطريقة الرش، وقد تراجع استخدام هذه المركبات في الأونة الأخيرة.

ومن هذه المركبات نجد أيضاً 1،8- ثنائي نترو و 3،6- ثنائي نترو الكربازول الذي يمكننا تحضيره بنترجة الكربازول بحمض الأزوت المركز، ومن ثم بالكلورة في حمض الأزوت.

<u>2-3-4</u> مجموعة الديازو: يُعد فينيل ديازو البيريوليدين Némotan وفينيل ديازو البيبريدين Diaqan أهم مبيدين في هذه المجموعة لعدة أسباب، وعلى رأسها سهولة تحضيرها واصطناعها الذي يتم بين ملح فينيل الديازونيوم مع البيروليدين أو البيبريدين وبوجود قلوي قوي:

$$N=N-N$$
 $N=N-N$ N $N=N-N$ N

ولخطورة كل من هذين المركبين على النباتات يجري استخدامهما تحت الحذر الشديد، بل ويمنع استخدامهما أحياناً ما انعكس كثيراً على أهميتهما، وفي حين يستخدم النوموتان في الأحراج يستخدم الديزان لإبادة الطفيليات المنزلية.

 $\frac{4-3-5}{1}$ مجموعة المركبات الكلورية: وتضم هذه المجموعة الـ $\frac{D.D.T}{1}$ وغاماً سداسي كلور الهكسان والتوكسانين، لذا فإننا سنشير لكلِ من هذه المركبات الثلاث بشيء من التفصيل لأهميتهم الكبيرة.

أ- الـ <u>D.D.T</u>: وهو اختصار لاسمه الأصلي ثنائي كلور ثنائي فينيل ثلاثي كلور الايتان، وقد تم وضع هذا المختصر لكثرة تداوله وسعة انتشاره في حينها، بحيث تصور الصناعيون وبالوصول إليه أن لا حشرات بعدها على المعمورة.

أما عن تحضيره فتتم بإضافة محلول الكلور ال لكلور البنزن فحمض الكبريت بحرارة 20-30 م، وبعد التحريك لساعتين مع التبريد المستمر يضاف للمزيج الناتج بعض الماء والثلج بحيث لا ترتفع درجة الحرارة عن 50 م، فتنفصل منتجات التفاعل لطبقتين متنضدتين: عضوية تحتوي الدددت وكلور البنزن والكلورال غير المتفاعل، ولا عضوية تحوي بقايا حمض الكبريت والماء وما قد نجده من مركبات لا عضوية أخرى، لذا تؤخذ الطبقة العضوية ليصار إلى تقطيرها بالبخار لفصل كلور البنزن عنها واستعادته.

الـ D.D.T النقي بلورات بيضاء لها رائحة الثمار، منخفضة ضغط البخار نسبياً ما يجعلها ذات قوة فعالة في إبادة الحشرات، أما عن تأثره بالضوء فلمحلوله المائي ثبات جيد يُمكننا من استخدامه بطريقة الرش أو كمسحوق معلق في طور زيتي، ويمكننا مزجه أو حمله على موادٍ أخرى كالجص بسحقه معه، ويتم تداوله عادة محمولاً على مواد أخرى وبحيث تكون نسبته 1-15% مواد فعالة.

تحتوي منتجاته العالية التركيز حتى 90% مواد فعالة، وتستخدم بطريقة الرش، أما تراكيز مستحلباته النفطية والحاوية على عوامل استحلاب فتحتوي 25% عامل فعال، و7% عوامل استحلاب، و 68% كزيلين، في حين تحتوي معلقاته المستخدمة في الأحراج 0.2-10% فقط.

لله د.د.ت سمية عالية تستوجب الحذر الشديد عند استخدامه، وبخاصة أنه يبيد جميع الحشرات وبفعالية عالية بحيث أن $DL_{50}=200~mg/kg$

ب- الديف ديت D.F.D.T: وهو مختصر لـ 'P-P- ثنائي فلور ثنائي فينيل ثلاثي كلور الايتان، ويعد هذا المركب من المركبات الشديدة الأهمية في عالم مكافحة الحشرات.

ويتم تحضيره بمزج الكلورال مع فلور البنزن في وعاء من الحديد الصب الحاوي كلور حمض الكبريتي، وبحيث لا ترتفع درجة الحرارة عن 12 م ولمدة 12 ساعة مع التحريك، لتطبق بعدها عملية فصل المنتجات بإضافة الماء وتشكل طبقتين: عضوية ولا عضوية، ويتم الفصل المنتج النهائي بتجفيف الطبقة العضوية تحت الفراغ.

ويحوي المركب التجاري لهذا المبيد على 60% مادة فعالة مع بعض الزيوت وعوامل الاستحلاب، ويتم استخدامه بشكلٍ خاص لمكافحة الذباب والقمل والبق وطفيليات الدجاج، ويحذر من استخدامه مع المزروعات غير الناضجة.

ج- كلور الميتوكسي: وهو عبارة عن 'P,P- ثنائي ميتوكسي ثنائي فينيل ثلاثي كلور الايتان، ويستخدم هذا المركب كمبيد حشرات منزلي بالدرجة الأولى كونه يؤثر وببساطة على حيوانات الدم الحار، ويمكننا تحضيره من تفاعل تكاثف الكلورال مع الاينسول.

L = L = L وهو مختصر L = P,P ثائي كلور ثنائي فينيل ثنائي كلور الايتان، ويتميز بانخفاض فعاليته عن الد.د.ت، فضلاً عن صعوبة وارتفاع تكاليف إنتاجه ما حال دون استخدامه وانتشاره.

هـ الديلان Dilan: مزيج البرولان [نترو-2- بيس (بارا كلور فينيل -1،1) البروبان] مع البولان [نترو-2- بيس (بارا كلور الفينيل - 1،1) البوتان] بنسبة 2/1، وعلى العكس من الدددت تتحصر الفائدة منه في مكافحة الحشرات المكسيكية التي تهاجم الفول، وإلى الآن لم ينتشر استخدام هذا المركب خارج أمريكة.

و- البرتان <u>Perthane</u>: وهو 'p,p- ثنائي ايتيل ثنائي فينيل ثنائي كلور الايتان، وينحصر استخدامه بالولايات المتحدة. ز- الليندان <u>Lindane</u>: وهو غاما سداسي كلور حلقي الهكسان أو الغامكسان، ويتم تحضيره بإضافة الكلور إلى البنزن بنسبة 1:3 فنحصل على مجموعة متماكبات لسداسي الكلور، يتميز منها الممكاكب غاما فقط بخواص المبيد الحشري. يُرمز عادة لهذا المركب بـ H.C.H، ويتم تحضيره بتفاعل ضم جذري يقوم على الضوء لنحصل بنهايته على المماكب غاما كما ذكرنا بنسبة 10-15% فقط، على أنه لمجموع منتجات التفاعل رائحة خانقة وطعم كاو وما يبحث عنه العلماء الآن هو كيفية فصل المماكبات عن بعضها البعض، إذ توصلوا لفصل عدد منها يتجاوز الستة مماكبات

وتتميز منتجات تفاعلات الضم هذه بثباتها في الوسط الحمضي، إذ أن حمض الآزوت لا يمكن له وفي الشروط العادية أن يؤثر فيها، في حين أنه يؤثر عند حرارة 200 م وفي صادٍ موصد مؤكسداً إياها، أما في الوسط القلوي فنجده ضعيف الثبات وسرعان ما ينفصل عنه كلور الهيدروجين، وعلى الرغم من أن ضغط بخار المماكب غاما مرتفع نسبياً ويفيد في سرعة تأثره، إلا أنه لا يساعد على ديمومة هذا التأثير وبخاصة في المناطق المعتدلة درجة الحرارة، إذ يفقد فعاليته خلال عدة أيام ما يستوجب مزجه ببعض المبيدات الأطول عمراً.

ولا يؤثر عادة على حيوانات الدم الحار بتراكيزه المنخفضة، إذ أن $DL_{50}=100~mg/kg$ للفئران، أما أثر المماكبات الأخرى فليس بذي بال، ويبين الجدول التالى ضغوط بخار هذه المماكبات:

ضغوط بخار مماكبات الليندان Lindane						
المماكب تور						
60 °م	20 م 40 م 60 م					
0.33	0.06	0.02	α	ألفا		
0.58	0.07	0.005	β	بيتا		
0.48	0.14	0.03	γ	غاما		
0.34	0.19	0.02	δ	دلتا		

يمكننا استخدام المماكب غاما بسهولة بطريقة التدخين، وقد أثبت هذا الأسلوب جدارةً في مكافحة الذباب. $R_{1, 2, 3}$ زمراً ألكيلية، و X جذر حمضي معدني:

0 R₁ N-P X

وقد أدت الدراسات الأولية لهذه المركبات لاختيار مركبين تم تسويقهما تحت الاسمين رباعي ايتيل البيرو فوسفات T.E.P.P، وسداسي ايتيل رباعي الفوسفات H.E.T.P.

$$\begin{array}{c|c} C_{2}H_{5}O \\ C_{2}H_{5}O \\ C_{2}H_{5}O \end{array} P-O-P \begin{picture}(200) \put(0,0){\line(0,0){15}} \put(0,0){\line(0,0){15}}$$

 $DL_{50}=0.8$ -1 mg/kg فضل من T.E.P.P كونه أقل سمية تجاه حيوانات الدم الحار، إذ تبلغ H.E.T.P أفضل من T.E.P.P كونه أقل سمية تجاه حيوانات الدم الحار، إذ تبلغ

ويتم أحياناً تداول هذين المركبين بمزجهما معاً، ولضعف ثبات T.E.P.P في محلوله المائي فقد بحث العلماء عن مركباتٍ مشابهة أكثر ثباتاً، فوُجد أن استر التيوفوسفور أكثر ملائمة وأفضل استعمالاً.

ومن بين أفراد هذه المجموعة نجد:

أ- بيرو الفوسفات رباعي الابتبل: ويرمز له اصطلاحاً T.E.P.P، وهو مزيج لمجموعة استرات فوسفورية تحوي عما يزيد عن 40% من وزنها بيرو فوسفات رباعي الايتيل، ولهذا الاستر درجة غليان تحت ضغط قدره 2 تور ما بين 140- عن 40% من وزنها بيرو فوسفات رباعي النسب، ويتحلمه بالدرجة 25 م ما يقارب 50% منه.

ب- الـ H.E.T.P: يحوي هذا المركب بيرو الفوسفات رباعي الايتيل وميتا ميتيل الفوسفات والفوسفات ثلاثية الايتيل، ويشابه هذا المركب في خواصه كثيراً خواص المركب الأسبق، إذ أنه حلول وبصورة جيدة في المحلات العضوية، ولزج بالدرجة العادية من الحرارة، ويتفكك بالدرجة 190°م، ويتجمد عند (-40°م)، ويتم اصطناع الاستر بدءاً من الايتانول وأوكسى كلور الفوسفور.

إن مركبي H.E.T.P & H.E.P.P مبيدان حشريان لهما مجال الاستخدام عينه تقريباً للنيكوتين، ويلزم لسميتهما العالية تجاه حيوانات الدم الحار الأخذ بشديد الحذر عند تداولهما والتعامل معهما، أما عن ديمومة فعلهما فهي لمدة معتدلة كونهما غير ثابتين تجاه الرطوبة والعوامل الجوية، ما يقتضي استعمالهما قبل موعد الجني بفترة قصيرة، وبخاصة أنهما يقبلان المزج مع المبيدات الأخرى من مبيدات الحشرات أم الفطور، وتنحصر قابلية مزجهما فقط مع المجموعة الكلورية من نمط الليندان والدددت والتوكسافين ومجموعة الديينات.

ج- البار اكسون Paraxon: وهو استر P- نترو فينيل ثنائي ايتيل حمض الفوسفور، وفي حين أن هذا الاستر لاقى رواجاً في الولايات المتحدة لم يدرج استخدامه في ألمانية لأسباب أمنية.

د- الباراثيون Parathion: وهو استر بارا نترو فينيل ايتيل تيو حمض الفوسفور، ويمكننا اصطناعه بدءاً من تيو الفوسفور مع بارا نترو أمينات الصوديوم.

يبلغ ضغط بخار هذا الاستر 0.0006 تور في الدرجة 24°م، أما كثافته فتبلغ 1.263 غ/سم³، ويتميز بصعوبة انحلاله بالماء والتي تقارب 2×10^{-5} غ/سم³ وزناً، في حين أنه حلول جداً في العديد من المحلات العضوية، كما أنه يتصبن بسرعة عند pH > 11 وعلى العكس من ذلك فهو ثابت نسبياً فيما دون ذلك.

للبار اثيون فعلاً سمياً ويقبل المزج مع المجموعة الكلورية مثل الـ D.D.T & H.C.H، ويستخدم تبعاً لذلك كمبيد حشري أو كمبيد فطور

يتم تداول البار اثيون تجارياً كمسحوق للرش بتركيز 15-25% مع عوامل استحلاب بتركيز 17% في محل كالبروبانول أو البوتانول، أما لمسحوقه فبتركيز 5%.

هـ الـ E.P.N: وهو بارا فينيل تيو فوسفونات أورتو ايتيل أورتو بارا نترو الفينيل، ويمكننا مزجه بمعلق كبريت الكالسيوم، أما عن ضغط بخاره فهو دون ضغط بخار تيو فوسفات بارا نترو فينيل ثنائي الايتيل بكثير.

$$\begin{array}{c|c} C_2H_5O & O \\ \hline & P-O- \\ \hline \end{array} - NO_2$$

و - المالاثيون Malathion: وهو (ثنائي ميتوكسي تيو فوسفورونيل تيو)-2- سيكيونات الايتيل:

ويتميز بضعف سميته تجاه حيوانات الدم الحار، إذ يبلغ $DL_{50}=1840~mg/kg$ ما مكن من إيجاد تطبيقات كثيرة له. ز - الديازينزن $DL_{50}=1840~mg/kg$: و هو تيو فوسفات ثنائي الايتيل، وايزو بروبيل - 2- ميتيل -4- البريميل:

$$\begin{array}{c|c} C_2H_5O \\ C_2H_5O \\ \end{array} \begin{array}{c} S \\ P-O \\ N \\ HC(CH_3)_2 \end{array}$$

Diazinon

ويعد الديازينون استراً فوسفورياً ضعيف السمية، إذ تبلغ $mg/kg > DL_{50}$ ، ويمكننا استخدامه في مكافحة الذباب والحشرات الماصة والقارضة.

ح- الديبتركس Dipterex: وهو أورتو ثنائي ميتيل -1- هيدروكسي -2،2،2- ثلاثي كلور ايتيل الفوسفانات:

وتبلغ درجة انصهاره 84-83°م، ويعد مركباً قليل السمية في هذه المجموعة، إذ تبلغ $DL_{50}=450$ مرحلة اعتماده مبيداً منذ فترة قريبة، ويتوقع له انتشار واسع مستقبلاً. ط- الكلورتيون Chlorthion: وهو أورتو - ثنائي ميتيل - أورتو - (3- كلور -4- نيترو فينيل)- تيو الفوسفات:

وله سمية منخفضة $DL_{50} = 500 \; mg/kg$ ، ويستخدم لقتل حشرات القطن ويرقات الناموس والذباب. ك- الغوساتيون Gusathion: وهو أورتو،أورتو- ثنائي ميتيل - كبريت - (4- أوكسي بنزو ثلاثي آزينو-3- ميتيل) ثنائي تيو الفوسفات:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3}\text{O} \\ \text{CH}_{3}\text{O} \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{P-S-CH}_{2}\text{-}\text{N} \\ \text{O} \end{array}$$

Gusathion

وتبلغ درجة انصهاره 73-74 م، ويتمتع تحضيره حديثاً، ويتمتع بفعالية عالية.

4-3-3- مجموعة الديينات: احتلت هذه الفئة أهمية كبيرة، وبدأ البحث عنها أصلاً بهدف استخدامها كمبيدات، فتحضير مركبات غير مشبعة من نمط الكلورودان أو الألدرين يمكنها أن تتفاعل مع حلقي البنتاديين المكلور بحسب اصطناع ديلز - الدر، ويحسب العامل القياسي وفق المعادلة:

العامل القياسي = DL_{50} للعامل القياسي للحشرة المعالجة DL_{50} للعامل التجريبي DL_{50} العامل التجريب DL_{50} ونستعرض فيما يلي بعض أفراد هذه المجموعة، كما يبين الجدول التالي مقارنة للسمية النسبية للأندرين مع بعض المبيدات الأخرى:

	مقارنة للسمية النسبية للأندرين مع بعض المبيدات الأخرى									
	" معامل السمية لبعض السموم بعامل قياسي يساوي 100 لحشرة معينة "									
اليرقات الجوالة	المبيد الذباب المنزلي البق بنت دردان الأنتى ألمانية أبراغيت الجلبان دودة الفول المكسيكي البرقات الجوالة									
د.د.ت	ليندان	نيكوتين	كلورودان	كلورودان	lpha- الكلوردان	القياسي				
620	620	1340	180	310	800	الأندرين				
-	•	50	350	1940	820	الألدرين				
-	60	70	170	630	4530	دي الألدرين				
100	•	100	•	•	180	د.د.ت				
130	100	100	660	-	1400	الليندان				
-	•	•	•	•	60	التوكسافين				
-	•	•	100	100	250	الكلورودان				
-	-	100	•	•	250	الروتونون				
-	•	100	•	120	5	النيكوتين				
		عملياً	 عديمة التأثير 							

أ- الكلورودان Chlordane: للكلورودان البنية (6.7.8.8، 1.2.3.4، 1.2.3.4، 1.2.3.4 ودان 1.3.3.4 البنتان أو نيو البنتان أو حلقي البنتان، إذ يتم تحضير كلور البنتان أولاً بالكلورة الضوئية، أو متعدد كلور حلقي البنتان بالدرجة 1.2.4 م، ومن ثم يتشكل بالتحلل الكلوري سداسي كلور حلقي البنتاديين، والذي هو الكلوريدين وباتباعه تفاعل ضم دييني مع حلقي البنتاديين بين سداسي كلور حلقي البنتاديين - حلقي البنتاديين، والذي هو الكلوريدين إلى جانب منتج تماثر هو ثنائي حلقي البنتاديين، ومن ثم نحصل على الكلورودان بكلورة الكلوريدين بالكلور المغازي أو السائل.

$$\begin{array}{c|c} CI & CI \\ CI & CCI_2 \\ CI & CI \\ \hline Chlorden & Chlordan \end{array}$$

ويتم تداوله تجارياً بتركيز 60% من سداسي الكلور، و 25-40% مشتقات كلورية أخرى لحلقي البنتاديين، ويمكنه الانحلال في أكثر المحلات العضوية دون أن ينحل بالماء، ثابت في الأوساط الحمضية، ويتم انتزاع كلور الهيدروجين منه في الأوساط القلوية بحيث يُخشى معه من التآكل، وتساوي سميته لحيوانات الدم الحار $DL_{50} = 450 \, mg/kg$ فئران.

للكلورودان فعل ابتدائي بطيء في المكافحة لثباته وانخفاض ضغط بخاره، ويتم استخدامه لمكافحة الحشرات القارضة والماصة، ويمكننا استخدامه على شكل مستحلب أو مسحوق، أو رشاً بطريقة الرذ.

ونجد في فئة الديينات مبيداً آخر وهو المشتق السباعي الكلور: 1،4،5،6،7،8،8 سباعي -1،7 الاندوميتيل - رباعي هيدرو ايندن، ويتم تحضيره وفق التفاعل:

$$\begin{array}{c|c}
CI & CI \\
CI & CI \\
CI & CI
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CI & CI \\
CCI_2 & CI_2 \\
CI & CI
\end{array}$$

Lidrina

أما عن ثنائي حلقي 1،2،2- الهبتاديين والذي يلعب دور المركب الشغوف للديينات، فيتم تحضيره بالاصطناع الدييني بدءاً من الاستيلين وحلقي البنتاديين.

$$\begin{array}{c|c}
CI & CI \\
CI & CI \\
CI & CI
\end{array}$$

Dieldrin

2- الاندرين والايزودرين <u>Endrin & Isodrin</u>: وهما مما كبيين فراغيين، أولهما [1،2،3،4،10،10- سداسي كلور- 6،7- فوق أكسيد-1،4،5،6 من α 5،6،7،8،8، α 1،4،4- بيس- اندو ميتيلين) - النفتالين]، وفي حين أن المركب الثاني مماكب للديلدرين، ولكون المركبان الأول والثاني لا يمكنهما أن يتحو لا لمتماكبيهما، فإن طريقته تعتمد طريقاً آخر غير تلك التي لمتماكبيهما، وتقوم على ضم حلقي البنتاديين إلى سداسي كلور ثنائي حلقي الهبتاديين:

$$\begin{array}{c|c}
CI & CI \\
CI & CCI_2 \\
CI & CCI_2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CI & CI \\
CCI_2 & CCI_2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
Epoxy-\\
Iierung
\end{array}$$
Endrin

والهام بين الأثنين هو الاندرين الذي يُعد من أهم المبيدات المعروفة، على أن سميته العالية حالت دون انتشاره بالصورة التي كان يتوقع له انتشار ها.

هـ التيودان Thiodan: وهو واحد من أهم المبيدات الحشرية أيضاً، إذ أنه لا يؤثر على النحل بل على الحشرات الضارة والمفيدة بخلاف المبيدات الأخرى، وتنبع هذه الميزة من صعوبة تشرب الجلد له.

والتيودان هو $[\alpha-3-2,3,4,7,1-7]$ سداسي كلور ثنائي حلقي -(2,2,1)- الهبتن -(2)- بيس -3,6-(أكسيد الميتيلين) سولفيت)]، وله مماكبين أثنين، درجة انصهار هما 111و 204° م، وينحل معطياً محلولاً صناعياً للمتماكبين بين 90-100° م، والنقي منه أبيض اللون وعديم الرائحة، ويتصبن بسرعة بالحموض والقلويات الغولية، في حين أنه يمكننا تجديده بسهولة بكلور التيونيل، ويتم تحضيره عادةً من ثنائي خلات البوتن ديول وفق المخطط التالي:

$$\begin{array}{c} \text{CI } \text{CI} \\ \text{CI} \\ \text{CI} \\ \text{HC-CH}_2\text{OAs} \\ \text{CI } \\ \text{CI } \\ \text{CI} \\ \text{$$

Thiodan

ولمحاليل التيودان ثبات عالم حتى الغليان، ونجده تجارياً بعدة أشكال وتراكيز لمفعوله الطويل وانخفاض ضغط بخاره. و- الالودان Alodane: يُعد هذا المبيد من أحدث المبيدات التي تم إيجادها ضمن هذه الفئة، وصيغته [6،5- بيس - (كلور الميتيل)- سداسي كلور ثنائي حلقي الهبتن -2]، ونجده على شكل مادة بيضاء عديم الرائحة، صهورة بالدرجة 105- الميتيل)- م، ويمكننا تحضيره بدءاً من مقرون ثنائي كلور البوتن مع سداسي كلور حلقي البنتاديين:

$$\begin{array}{c} \text{CI} \quad \text{CI} \quad \text{CI} \quad \text{CI} \quad \text{CH}_2\text{CI} \\ \text{CI} \quad \text{HC-CH}_2\text{CI} \quad \text{CI} \quad \text{CH}_2\text{CI} \\ \text{CI} \quad \text{CI} \quad \text{CH}_2\text{CI} \end{array}$$

سميته ضعيفة، إذ تبلغ $DL_{50} = 450 \; mg/kg$ فئر ان.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\\ \text{H}_2\text{C-C-CH}_2 \\ \end{array} \text{O-C-CH}_2\text{-SCN} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_2\\ \text{CH}_2\\ \text{CH}_3 \\ \end{array}$$

مركب ناتج عن Bornéol مركب ناتج عن

5- مبيدات القراديات: تم تطوير صنف انتقائي من المبيدات لمكافحة العناكب الحمراء الشديدة الخطورة، وبرغم قدرة الـ D.D.T على القضاء على جميع أعداء هذا العنكبوت، فهو تجاهه بالذات عديم الأثر، لذلك تم استحداث مبيدات يمكنها التغلب على فصيلة القراديات " بالفرنسية Acaricide " والتي نجد منها:

-1- الآر امیت Aramit: و هو β - کلور ایتیل - (بارا ایزو بوتیل فینوکسي) $-\alpha$ - میتیل ایتیل سولفیت والآزو بنزن الذي کان یستخدم بنجاح وباسلوب الرش لمکافحة القرادیات:

2-5 كلور البنزيلات <u>Chlor benzilat</u>: وهو 4,'4- بنزيلات الايتيل، ويتمتع هذا المبيد بسمية منخفضة إزاء حيوانات الدم الحمراء، إذ تبلغ $DL_{50} = 4850 \; mg/kg$ في القراديات من البيضة حتى الحشرة الكاملة.

Chlor benzilat

<u>3-5- الكلتان Kelthane</u>: لهذا المبيد أهمية بالغة أحياناً، وهو: 4',4- ثنائي كلور فينيل ثلاثي كلور الايتانول

6- مبيدات البيوض Ovicide: يمكن لهذه المبيدات القضاء على بيوض القراديات والحشرات على شكل مسحوقها المعلق في بعض الزيوت، ونعتمد عادةً على ثنائي نترو أورتو الكريزول أو ثنائي نترو ثانوي بوتيل الفينول، ونذكر من هذه المبيدات:

<u>1-6</u> الدنوك <u>Dnok</u>: يعتبر الدنوك الذي صيغته: 4،6- ثنائي نترو أورتو الكريزول من المبيدات الشديدة السمية على حيوانات الدم الحار، ونجده على شكل بلورات صفراء صعبة الانحلال بالماء أو أنها تشكل أملاحاً حلولة، ونعتمد عادة كملح ذواب لها في الماء الملح النشادري الذي يتميز عن الملح الصوديومي بعدم قابليته الكبيرة للانفجار.

وحظر استعماله في الزراعة لسميته العالية وانحصر استخدامه في استعماله شتاءً على شكل مسحوق وقبل تشكل البراعم على شكل ملحه النشادري أو مستحلباته الزيتية.

<u>2-6</u> الدنب <u>Dnbp</u>: وهو (4،6- ثنائي نترو-2- ثانوي - البوتيل فينول)، وبخلاف الدنوك نجده أقل خطراً على المزروعات، ويتم تداوله تجارياً على شكل محلول مائي بتركيز 24-36% ثلاثي ايتانول أمين، ويتميز نشاطه تجاه بيوض النمل Sanjosé.

 $\frac{3-6}{2}$ الكلور وفينسون <u>Chlorfenson</u>: وهو بارا - كلورو فينيل - بارا - كلور بنزن سلفونات، ويتمتع هذا المركب بفعالية عالية تجاه البيوض، ويتمتع منتجه الصنعي بلون أسمر غير حلول بالماء بل بالعديد من المحلات العضوية، ويعتبر حالياً من أكثر مبيدات البيوض انتشاراً، وسميته أقل من الـ $DL_{50} = 2000 \; mg/kg$ فئر ان.

ونجد من مبيدات البيوض الأخرى المستعملة خاصة في مكافحة العناكب الحمراء:

. الميتان (عنوكسي) الميتان (DCPM:

- تيديون Tedion: (4،2،4،5)- رباعي كلور) ثنائي فينيل السلفون:

Tedion

- ثنائي (بارا كلور فينيل) ميتيل الكربينول:

- كلور بنزيد Chlorbenside: وهو بارا كلور بنزيل - بارا - كلور فينيل الكبريت:

- اللوسيتو Lauseto: وهو بارا - كلور فينيل - كلور ميتيل سلفون، ويعد خاصاً بمكافحة القمل، ويحضر من تفاعل حمض ثنائي كلور الخل مع كلور فينيل سلفينات الصوديوم، أو بإرجاع كلور فينيل السلفو كلور بكبريت الصوديوم.

7- مبيدات الطحالب Nematicde: عرفت الطحالب كمواد ضارة للنباتات عامةً، على أن ذلك لم يأخذ مكانه في الفكر الكيماوي إلا عام 1958 حين بدأ البحث عن مواد تقضي على هذه الطحالب، وللأسف أن اقتصادية العملية لم تكن بالقدر الذي يُمكّن من انتشار هذه المواد، بل إن مواداً أخرى كانت تستعمل إذ ذاك مثل كبريت الكربون والكلور بيكرين وبروم الذي يُمكّن من انتشار هذه المواد، بل إن مع 3،1- ثنائي كلور البروبان) بمحتوى 2:1، و 2،1- ثنائي بروم الايتان.

8- مبيدات الفطور Fungicide: سادت فيما سبق مبيدات الفطور الحاوية عنصري النحاس أو الكبريت وبشكل واسع ولأسباب عدة، أولها سهولة تحضيرها، وعدم التمكن من اكتشاف مواد عضوية يمكنها إبادة الفطور، ولكن في نفس الوقت أمكن للعلماء وبعد أبحاث طويلة اصطناع بعض المركبات العضوية الانتقائية الإبادة من جهة، والعالية الفعالية من جهة أخرى.

8-1- مبيدات الفطور المعدنية:

8-1-1- النحاس ومركباته: تبوأت كبريتات النحاس المركز الأول في هذه المجموعة، واعتبرت مبيد الفطور القياسي، وعلى الكبريتات المستخدمة ألا يقل محتواها من كبريتات النحاس خماسية الماء عن 98%، وينحصر استعمالها في مجالٍ محدد بحيث يكون استثنائياً في غالب الأحيان لأثره السيء على النبات.

نجد أيضاً كمركبات للنحاس تعمل في هذا المجال $CuSO_4$. $4Cu(OH)_2$ أما مسحوق $CuSO_4$. $4Cu(OH)_2$ النحاس وكربونات النحاس وكربونات النحاس وكربونات النحاس وكربونات النحاس الحامضية وكربونات الكالسيوم الحامضية أيضاً.

وهناك مركب كثير الاستعمال وهو مزيج كبريتات النحاس وماءات الصوديوم،، أما إضافة كربونات الصوديوم لمحلول كبريتات النحاس بنسبة 1:1.83 فتؤدي لتشكيل راسب أزرق أول الأمر لا يلبث أن يتحول لكربونات النحاس المائية $CuCO_3$. $4Cu(OH)_2$

وكان إدخال أوكسي كلور النحاس 3 CuSO4. CuCl₂ لعالم مبيدات الفطور عملاً رائعاً كونه لا يتطلب إضافة أي قدر من الكلس، إضافة إلى أن تحضيره ليس بذاك العمل المعقد، إذ تكفي أكسدة محلول كلور النحاسي بالهواء ليتحول إلى كلور النحاس الذي يُرجع بواسطة النحاس بعد الترشيح، ومن ثم يعاد للتفاعل من جديد:

6 CuCl + 3 H₂O + 3/2 O₂
$$\rightarrow$$
 3 Cu(OH)₂. CuCl₂ + CuCl₂ 2 CuCl₂ + 2 Cu \rightarrow 4 CuCl

<u>8-1-2</u> الكبريت ومركباته: يستخدم الكبريت كمبيد حشري بصيغ وأشكال متباينة دون أن تحظى بأهمية كبيرة كمبيد حشري عالمياً، ويقوم فعلها السريع نسبياً على التصعد وبخاصة عندما تكون على قدر كاف من النعومة، على أنه لا ينصح بالعمل فيها فوق 38 م لسرعة زوال مفعول المبيد من جهة، ولازدياد فعله الضار من جهةٍ أخرى.

نجد للكبريت عادةً أشكال أربع، وهي الكبريت المُصعّد والكبريت المسحوق والكبريت المُعَوَّم والكبريت الغروي، وسنشير للكبريت الغروي كونه الأوسع انتشاراً.

يتم تحضير هذا الكبريت بسحق الكبريت الخام على ثلاث مراحل، وبوجود الماء و غليكو لات السيليلوز الصوديومية في مطاحن الكرات.

يتم السحق في المرحلة الأولى بمطحنة كرات تحوي 250 كغ كرات، وفي المرحلتين الثانية والثالثة 475 كغ كرات، وله المرحلة الأولى مزيج يحتوي الكبريت بنسبة 51%، وتستمر عملية سحقه لمدة 24 ساعة، والمرحلة الثانية 43 ساعة يضاف قبل نهايتها 0.1% أكسيد الزئبق مع 0.1% أكسيد التوتياء، وتنتهي عملية السحق عندما نرى تحت المجهر أن المسحوق يعطي الحركة البروانية بشكل أعظمي في معلقه المائي، ويتم عادة إعداد هذه المحضرات بتركيز 0.1-0.3% تبعاً للمحتوى الكبريتي، أما أقطار الدقائق الغروية فيكون بين 0.25-0.5 ميكرون.

ونجد من بين المركبات المتعددة الكبريت المتداولة كمبيدات فطور نجد كبريت الكالسيوم المغلي، ويتم تحضيره بغلي 2- 2.5 جزء كبريت خلال 30-45 دقيقة مع جزء واحد من أكسيد الكالسيوم لنحصل على محلول غير صاف ولونه متقلب بين الأصفر الباهت حتى البرتقالي المحمر يحتوي 65% متعدد كبريت الكالسيوم، 8% تيو كبريتات الكالسيوم مع 10% كبريت حر.

2-8 مبيدات الفطور العضوية: تبين أنه يمكننا استخدام مركبات الزئبق ذات الصيغة R_1 - R_2 حيث R_1 حلقة عطرية أو زمرة ميتوكسى ألكيل، و R_2 ذرة هالوجين أو زمرة سيانيد أو جذر الخلات لمعالجة القمح.

وتستخدم مركبات الزئبق عموماً في معالجة بذار الحبوب والأشجار المثمرة، ولكن دفعت سميتها العالية نسبياً للبحث عن مركبات أخرى أقل ضرراً، من أهمها:

-1-2 مشتقات البنزن: يستخدم الـ PCNB أو خماسي كلور نترو البنزن كعامل مطهر لمكافحة عفونة البصل، وكان يستخدم قبلها بطريقة الرش بمحتوى 10-20% مادة فعالة وبمقدار 3 غ/م 6 ، ويتم تحضيره بكلورة نترو البنزن بمحلول لكلور حمض الكبريت ضمن شروط دقيقة.

نجد أيضاً من بين هذه المشتقات 1،3،5- ثلاثي كلور -4،6،2- ثلاثي نترو البنزن الذي يتمتع بخواص انتقائية لم تمكنه من أن يتجاوز حدود مكافحة مرض البقع السمراء التي تصيب البندورة وبعض أمراض الخيار، ومهما يكن من أمر فما يزال هذا المركب قيد الاستخدام للآن.

	حوار	كاؤولين	لواصق	قطران	أوكسي كلور النحاس	رودامين ثنائي نترو البنزن
I	% 53.5	% 15	% 1.5	% 11	% 4.5	% 15

نجد بين مشتقات البنزن أيضاً سداسي كلور البنزن المستخدم في زراعة القمح، وخماسي كلور الفينول المستخدم في حماية الخشب لسميته العالية التي منعت من استخدامه كمبيد فطور عام في زراعة الأشجار المثمرة والبقوليات.

8-2-2- مشتقات الكينولين: استخدم في الولايات المتحدة 8- هيدروكسي كينولين النحاس كمضاد تعفن لحماية المخزونات، وكذلك 8- هيدروكسي كينولات التوتياء والنحاس كمضادات فطور للخضراوات.

 $\frac{8-2-8}{1}$ الكينونات: يتم تداول $\frac{2}{3}$ ثنائي كلور $\frac{2}{3}$ نفتو الكينون تحت اسم بليغون $\frac{2}{3}$ ويتميز هذا المركب بين أفراد هذه المجموعة باستخدامه مع البذار وكمبيد فطري عام، وهناك مركب آخر ينتمي لنفس المجموعة وهو السبرغون $\frac{2}{3}$ الحاوي $\frac{2}{3}$ من رباعي كلور بارا الكينون المستخدم في زراعة بذار الحبوب والرز واللوبياء وفستق العبيد والجلبان وبذار القطن.

-4-2-8 الدبينات: وأهمها الكابتان -2 أو ثلاثي -1 ثلاثي كلور ميتيل تيو- رباعي هيدرو فتال أميد المتعدد الاستعمالات:

ويتم تحضيره بتسخين البوتاديين حتى 100-110°م مع التحريك العنيف في وسط من بلا ماء حمض المالئيك لمدة تقارب الساعة والنصف، نعالج بعدها بالنشادر عند 200-220°م ونجفف.

يمكن لرباعي هيدرو الفتالين أن يتحول لملحه الصودي، ومن ثم يوضع في محلول مائي لفوق كلور ميتيل المركبتان، لنأخذ الناتج بعد الترشيح كمبيد حشري بلوري أبيض ينصهر بالدرجة 172°م، ويستخدم في زراعة الأشجار المثمرة والبقوليات.

<u>8-2-5- التيوكربامات:</u> لهذه الفئة مجال استخدام واسع لسميتها المنخفضة من جهة، وعدم تأثيرها على النحل من جهةٍ أخرى، ونجد من مركبات هذه الفئة:

أ- التبرام Thiram: وهو رباعي ميتيل - تيورام - ثنائي الكبريت، ويستخدم لمعالجة البذار ومكافحة خنفساء البطاطا، وبعض مغمدات الأجنحة وديدان الفراشات، وصيغته:

ب- الزيرام Ziram: وهو ميتيل ثنائي تيو كربامات التوتياء، ويستخدم في البساتين:

ج- الفريام <u>Ferbam</u>: وهو ثنائي ميتيل ثنائي كربامات الحديد، ويحوي المنتج النهائي منه عادةً ما يقارب 76% مادة فعالة، ويستخدم في زراعة الأشجار المثمرة والبقوليات بتركيز 2.5-5 غ/ل ماء:

د- الزينيب Zineb: وهو ايتيلين بيس ثنائي تيو كربامات التوتياء، ويتم تداوله في أوربة تحت اسم الديتان Dithane

(CH₃)₂N-C-S
(CH₃)₂N-C-S
(CH₃)₂N-C-S

$$Zineb$$

هـ مركبات النحاس والزئبق:

مركبات النحاس والزئبق						
فوسفات ايتيل الزئبق	كلور ايتيل الزئبق					
استيلور ميتوكسي ايتيل الزئبق	كلور ايتانول الزئبق					
سيانميد فينيل الزئبق	خلات فينيل الزئبق					
بارا نترو فينيل هيدروكسيد الزئبق	بارا كلور فينيل هيدروكسيد الزئبق					
كلور فينيل الزئبق	لاكتات فينيل الزئبق ثلاثي ايتانول النشادر					
كلور ايتيل الزئبق	خلات فينيل الزئبق					
الزئبق	الزئبق					

وتحضير هذه المركبات سهل نسبياً لقدرة الزئبق الكبيرة على تشكيل مركبات عضوية معدنية، فيمكننا تحضير خلات فينيل الزئبق بسهولة مثلاً بتسخين بسيط للبنزن مع خلات الزئبق بالدرجة 110 °م.

أما سيليكات ميتوكسي ايتيل الزئبق فيمكننا تحضيرها من أكسيد الزئبق والميتانول وحمض الخل الثلجي وخلات ميتوكسي الزئبق.

و يمكننا اعتماد التراكيب التالية لهذه المركبات لمسائل وبحوث علمية أو للتراكيب التجارية:

والزئبق لمسائل وبحوث علمية	تراكيب مركبات النحاس
النسبة المئوية	المادة
3.5 %: محسوبة على أساس وزن الزئبق	كلور ميتوكسي ايتيل الزئبق
% 0.5	ملونات
% 96	كربونات الصوديوم
ق للتركيب التجاري: وصفة رقم (1)	تراكيب مركبات النحاس والزئبة
1.5 %: محسوبة على أساس وزن الزئبق	سيليكات ميتوكسي ايتيل الزئبق
% 1.5	أكسيد الحديد الأحمر
% 1.5	زيوت معدنية
% 10	كاؤولين
% 80.5	كربونات الصوديوم " حجر كلسي "
% 6.5	كلور ايتيل الزئبق
ق للتركيب التجاري: وصفة رقم (2)	تراكيب مركبات النحاس والزئبة
% 60.6	كربونات الصوديوم
% 30.4	بولة
% 1.3	كلور هيدرات الايتيلين ثنائي الأمين
% 1.67	ملونات

وغالباً ما نلجاً للسمية العالية لمركبات الزئبق عموماً للتعامل معها بالطريقة الرطبة دون الجافة، إضافة لكون الطريقة الرطبة لا تتطلب مرحلة التجفيف في مراحل إنهاء تحضيرها.

ومن أهم محاليله أو معلقاته البانجين Panogéne الذي يستخدم بنسبة 2-6 3كغ بذار بمحتوى للمادة الفعالة مقدراً بـ 0.8%، وما تبقى ملونات وزيت معدني منخفض درجة الغليان، وتستخدم عند استعماله للقمح 200 3 وللجلبان 600 3. و- المركبات العضوية للقصدير: للمركبات ذات الصيغة 1.5 حيث 1.5 الكيلات منخفضة، و 1.5 جذر حمضي خواص مبيدات الفطور بصورة واضحة، في حين أن سمية المركبات العطرية للقصدير كثلاثي فينيل القصدير أو خلاته أو ماءاته 1.5 غير شديدة، وبالتالي يمكننا استخدامها كمبيدات عالية الفعالية، فلخلات ثلاثي فينيل القصدير مثلاً فعالية عالية لبعض أمر اض الشمندر و النحل.

9- مبيدات الأعشاب: بحسب مفعول هذه المبيدات فإننا نميز بين صنفين أثنين: أولهما الأعشاب العامة، وثانيهما مبيدات الأعشاب الانتقائية وبخاصة أن مفعولها يسري وفق أسلوبين أثنين أيضاً: أولهما بالتماس المباشر، وثانيهما بفعل فيزيولوجي، فالأسلوب الأول يعمل على تخريب النبات له وإيصاله حتى الأوراق حتى تبدأ أضراره.

ومن المركبات القديمة المستخدمة في هذا المجال نجد البوراكس وسلفونات النشادر ورودانات النشادر، والمركبات الزرنيخية وبيكربامات الصوديوم وكلور التوتياء وايتيل اكسانتات الصوديوم.

9-1- مبيدات الأعشاب العامة: ونميز فيها مجموعتين: أولهما مبيدات الأعشاب المؤقتة، وثانيهما مطهرات التربة.

فنجد من أفراد القسم الأول كلورات الصوديوم التي يتم استخدامها في الخريف لتصبح التربة صالحة للزراعة في الربيع، وتضاف عادة بتركيز 20-40 غ/م²، ويمكننا اعتبار الكلورات من مبيدات الأعشاب التي يستلزم تطبيقها بعض الأجهزة.

أما من مطهرات التربة فنجد:

أ- مونورون Monuron: وهو 3-(بارا- كلور فينيل) -1،1- ثنائي ميتيل البولة.

ب- الديورون Diuron: وهو 3- فينيل -1،1- ثنائي ميتيل البولة.

ج- الفونورون Fenuron: وهو 3- فينيل -1،1- ثنائي ميتيل البولة.

ويتم تحضير هذه المركبات عادة بتفاعل ثنائي ميتيل الأمين مع ايزو سيانات الفينيل وبارا كلور فينيل ايزو سيانات كلٍ بمفرده، ويدوم فعلهما عادة سنتين.

هناك مبيدي أعشاب لا يمكننا اعتبار هما مطهرات، وهما:

أ- ATA: أو 2- أمينو - 1،2،4 - ثلاثي آزول:

ب- السيمازين Simazin: وهو 4- كلور -2،6- ايتيل أمينو- ثلاثي الأزين:

$$\begin{array}{c|c} & \text{CI} & \\ & \text{N} & \text{N} \\ & \text{H}_5\text{C}_2^2 > \text{N} & \text{N} & \text{N} < \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$$

2-9- مبيدات الأعشاب الانتقائية:

9-2-1- سيانميد الكالسيوم: وهو مبيد انتقائي معدني، ويستخدم لمكافحة الأعشاب الضارة حول القمح والمروج والمراعي، ولاستخدامه قبل ظهور النباتات الفتية للبطاطا أهمية كبيرة.

<u>2-2-9</u> ثنائي نترو أورتو الكريزول <u>DONC</u>: يؤثر هذا المبيد وأملاحه بشكلٍ انتقائي على الأعشاب الضارة ذات الأوراق الكبيرة، وما يمنع من استخدام ملحه الصوديومي قابليته للانفجار، والذي يدفع بنا لاستخدام ملحه النشادري، ويستخدم عادة بمقدار 4 كغ للهكتار الواحد، على أن يكون التركيز محسوباً بالنسبة للنشادر 50%.

9-2-2- (2, 4-D): أو 2.4- ثنائي كلور حمض فينوكسي الخل، ويعتبر هذا المركب هرموناً يمتصه النبات وبخاصة الأوراق عبر الساق والجنور، وبالتالي فهو فيزيولوجي المفعول، ويتمتع بانتقائية عالية تجاه الأعشاب الضارة ذات الوريقات، وعموماً فإن هذا المبيد من أكثر المبيدات الأخرى إنتاجاً ومبيعاً، ويتعلق مفعوله إلى حد كبير بدرجتي رطوبة وحرارة التربة وكيفية رش مسحوقه وكميته والتي يجب أن تقارب 1 كغ/هكتار لنبات الخردل ولنباتات أخرى بمقدار 1.5 كغ/هكتار وللبقوليات حتى 3 كغ/هكتار، وللمستحلبات من 1.5-4 ليتر/هكتار.

9-2-2 كلورو ميتيل حمض فينوكسي الخل MCP: يشابه المبيد السابق كثيراً، وقد أظهر فعالية عالية في مكافحة الأعشاب الضارة في حقول الحبوب، ويمكننا استخدامه نثراً للمسحوق أو كمستحلب عند استخدامه مع البقوليات.

<u>9-2-3- حمض ثلاثي كلور الخل</u>: لهذا الحمض فعلاً انتقائياً عالياً للأعشاب التي يخربها، ويستخدم عادة بتركيز 2 غ/م² من ملحه الصوديومي لنحصل على نتيجة ممتازة، ويدوم مفعوله ما يقارب الثلاثة أشهر كونه يتعلق بطبيعة التربة والظروف الجوية.

 $\frac{9-2-9}{6-2-1}$ الدالابون $\frac{Dalapon}{Dalapon}$: وهو $\alpha \cdot \alpha$ - ثنائي كلور حمض البربيونيك، ويتمتع هذا المركب بآلية عمل تعاكس آلية عمل حمض ثلاثي كلور حمض الخل، كونه يعتمد على المفعول الفيزيولوجي مبيداً للأعشاب المشابهة للنباتات الأصلية، وغالباً ما يتم استخدامه قبل ظهور النباتات وبخاصة الشمندر والهندباء.

10- حماية المخزونات: تختلف مشاكل حماية المحاصيل عن حماية النباتات كوننا نسقط من حسابنا عند التخزين مشاكل المناخ والرطوبة المتغيرة والنباتات الحية... إضافةً إلى أن تعقيم المنتجات الغذائية وفق مواصفات معينة ضرورة لا بد منها، ويمكننا وفقاً لهذا أن نميز بين أساليب مكافحة ثلاثة:

- 1. مكافحة الحشرات في المطاحن والمستودعات.
- 2. مكافحة القوارض الصغيرة كالجرذان والفئران.
- 3. مكافحة الفطور وإبادة أسباب التعفن وعواملها.

وللقيام بجميع ما سبق فإن ثمة مبيدات معينة يستلزم استخدامها، ومن أهمها:

<u>10-1- مبيدات الحشرات الغازية</u>: تتطلب هذه المبيدات وبسبب ضغط بخارها المرتفع عبوةً مغلقةً يمكننا استخدامها وقت اللزوم، ويمكننا كعوامل فعالة استخدام حمض سيان الهيدروجين، الكلوروبيكرين، كلور الايتيلين، بلا ماء حمض الكبريتي، رباعي كلور الكربون، ثلاثي الأسيتو نتريل، ويبين الجدول التالي مجمل خواص هذه المواد:

خواص مبيدات الحشرات الغازية								
الفعالية ضد البق غ/ساعة	الفعالية ضد سوس القمح	الإشباع: غ/سم ³ : 10 °م	الكثافة	درجة الغليان المئوية	الصيغة	المادة الفعالة		
-	200.000	1800	1.54	79-	CO_2	بلا ماء حمض الكربون		
10-5	45	3010	2.22	10-	SO_2	بلا ماء حمض الكبريتي		
65	45	4200	3.29	3.6	CH_3Br	بروم الميتيل		
40	70	1900	1.54	11.6	C_2H_4O	أكسيد الايتيلين		
2	110	640	0.93	25.6	HCN	حمض سيان الهيدر وجين		
-	175	1070	2.08	32	$C_2H_4O_2$	نملات الميتيل		

الفعالية ضد البق غ/ساعة	الفعالية ضد سوس القمح	الإشباع: غ/سم³: 10 °م	الكثافة	درجة الغليان المئوية	الصيغة	المادة الفعالة
-	110	1630	3.77	38	C_2H_5Br	بروم الايتيل
400	300	895	2.62	46	CS_2	كبريت الكربون
-	600	525	2.56	54	$C_3H_6O_2$	نملات الايتيل
200	-	700	4.12	60	$CHCl_3$	الكلوروفورم
200	-	510	5.31	11	CCl_4	رباعي كلور الكربون
8	10	172	1.77	78~	RCN	النتريلات
60	180	255	5.00	85	CCl ₃ CN	ثلاثي كلور الأسيتو نتريل
60	30	77	5.66	112	CCl ₃ NO ₂	الكلوروبكرين
50	40	40	3.18	117	C_3H_5ClO	فوق كلور الهيدرين

<u>01-2-</u> السموم المضادة المأخوذة عن طريق الفم: تستخدم هذه المضادات في المستودعات، وقد أمكن أخيراً إنتاج مبيدات سائلة أو محلولة يمكنها أن تتحول الطور البخاري بسهولة في فضاء المستودعات، وبالتالي تمتلك قدرة كبيرة على الدخول بين المخزونات بشكل جيد محققة درجة عالية من الانتشار، وضمن هذا الإطار فقد قدمت مستحلبات الزيوت المعدنية برهاناً موثوقاً على قدرتها العالية لمكافحة سوس القمح بمساعدة بعض مبيدات الحشرات كهيدروكسيد بيبرونيل البوتاسيد. على المواد الكيماوية المتباينة بأسلوب عملها إبادة العث والحشرات، وبخاصة إذا ما كان فعلها عن طريق التنفس كالكافور والنفتالين وبارا ثنائي كلور البنزن، والتي لا تعطي إلا حماية مؤقتة فقط تجاه هذه الحشرات، علماً بأن النفتالين مثلاً لا يسمم الحشرات والعث بل يُصدر روائحاً كريهة تطردها بعيداً عن المخزونات.

وتستخدم حالياً بعض المركبات المثبتة على النسيج كمواد ملونة لها فعل الحماية في نفس الوقت من العت، ونجد منها: أ- أو لان Eulan NK: وهو ثلاثي فينيل -3،4- ثنائي كلور البنزيل كلور الفوسفونيوم، ولهذا المركب فعالية شاردية موجبة تستوجب استخدامه في وسط حمضي، وغسيل بمنظفات لا شاردية، وتتم إضافة هذا المبيد للنسيج عادةً في حمام الصباغة مع بعض المواد المساعدة على نجاح هذه المعالجة.

ب- أو لان Eulan New: وهو 5،5,3,3'- رباعي كلور -2،2'- ثنائي أوكسي ثلاثي فينيل ميتان - 2"- حمض السلفونيك، ويحضر بتفاعل جزيئتين من أورتو سلفو البنز ألدهيد، ويمكن للصوف أن يتشربه في حمامات عالية المحتوي بحمض الكبريت كمادة صباغية حمضية عالية الثبات نسبياً.

وفي حالة الحمامات الصباغية المعتدلة يستخدم الاولان CN أي 3،5،3'3،5''- خماسي كلور -2،2'- ثنائي هيدروكسي - ثلاثي فينيل الميتان - 2"- حمض السلفونيك.

$$\begin{bmatrix} \begin{matrix} & & & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ Eulan \ NK & & & Eulan \ New \end{bmatrix}^{+}$$

ج- الميتين Mitin FF: وهو من المركبات المعروفة في هذا المجال:

$$SO_3H$$
 $CI- O- CI$
 $CI CI$
 $Mitin\ FF$
 CI

و غالباً ما يتم تداول مبيدات العت غير الحلولة بالماء بل بالمحلات العضوية كالبنزن، وتستخدم أحياناً كمضادات عث بعض المركبات الفلورية وسيليكات ورباعي كلور السيليس وخماسي كلور الفينول أو ألكيله، وبشكلٍ عام فإن أفضل المبيدات لمكافحة العث هي التي يمكنها الانتشار بالجو كبخار للمادة الفعالة.

<u>4-10 مبيدات االقوارض</u>: للقوارض عموماً الخطر الأكبر تجاه المخزونات عامةً، وبخاصة أن للفئران المقدرة على نقل بعض الأمراض، وللمعالجة الكيماوية القدر الأكبر من الأهمية إلى جانب الفخاخ والحيوانات الآكلة للفئران كالقطط وما شابهها، على أن تقديم السموم كمعالجة كيماوية له أشكال ثلاث:

طِعْم للرذ	طِعْم سائل	طِعْم جامد
سم + مسحوق ما	سم + ماء أو حليب	سم + عجين بنسبة 20/1

فالطعوم التي تستخدم بشكل مسحوق تلاصق جسم الفئران أثناء مشيها على الأرض، وبما أن مثل هذه الحيوانات تنظف جسمها بلسانها فإنها تنقل السم لمعدتها مباشرة، ويكفى والحالة هذه تناول 50-200 ملغ سم حتى تموت.

ولمشتقات الكورامين باعٌ طويل في هذا المضمار يقوم على أن التراكيز المستخدمة في الطعوم المبنية عليه لا تؤذي الإنسان أو الحيوانات الأليفة، ونجد في الجدول التالي أهم السموم المستخدمة في هذا المجال:

الجرعتان المألوفة والمخدرة لسموم الفئران المعتمدة عالمياً						
الجرعة الحدية المخدرة لإنسان حتى 60 كغ	لفأرة حتى 200 غ	جرعة السم المألوفة	السم			
(ملغ)	(ملغ)	(% من السم بالطعم)	السم			
100	40	-	الزرنيخ (غير مستعمل)			
غير محددة	0.2	0.3-0.2	كبريتات التاليوم			
15.000-4.000	120	-	الفلور (غير مستعمل)			
100	20	1	الفوسفور			
غير محددة	15	1-0.7	فوسفيد التوتياء			
2000-1000	225	30-20	كربونات الباريوم			
565	0.3-0.03	0.1	فلور خلات الصوديوم			
-	-	0.1-0.025	مركبات الكورامين			
1000-400	0.9	1-0.7	مركبات الكورامين (رشاً)			

- كبريتات التاليوم: سم عديم الطعم، غير خطر على الحيوانات، ملحه التجاري حلول بالماء حتى 2-3%.

- فوسفيد التوتياء: مبيد جيد الانتشار، يمكننا الحصول عليه لفعالية عالية جداً.

- بارا كلور فينيل دياز و تيو البولة الصوديومي: أحد مشتقات البولة، يتمتع بقبول حسن من قبل القوارض عموماً.

- كلور خلات الصوديوم: سم عنيف المفعول جداً، ولا يستخدم على نطاق واسع إلا في بعض البلدان.

- الور فارين <u>Warfarine</u>: وهو 4- هيدروكسي - (3'- أو كسو- فينيل - ابونيل) -3- الكور امين، ولهذا المبيد فعالية بطيئة للغاية، وتستغرق عملية الوصول للموت مدة 3-5 أيام، ويستخدم عملياً للفئر ان، ويتميز بعدم سميته للإنسان.

- الفومارين Foumarin: وهو (1- فوريل -2- استيل -1-1 ميتيل)-3- هيدروكسي الكورامين.

- البيفال Pival: وهو 2- بيفال اندان ثنائي أون 1،2:

$$\begin{array}{c|c} O & O \\ C & C \\ C & C$$

11- الحماية المنزلية: تستعمل هنا عوامل كثيرة جداً، منها الكبريت وثاني أكسيده لمكافحة البق والناموس، والبيرترين التي ترش بالمرذة مع البيبريونيل بوتكسيد.

يُستُخدم أيضاً الـ د.د.ت و د.ف.د.ت لمكافحة الذباب، والميتوكسي كلور منخفض درجة السمية، والليندان الواسع الانتشار في هذا المضمار.

أيضاً هناك فئة الاسترات الفوسفورية والفحوم الهيدروجينية المكلورة، والباراثيون ومركبات الديازونيوم والمالاتيون والديبتركس.

وللذباب حالة خاصة، إذ يستخدم الاكتوبار ازيت من فئة الديينات إلى جانب التيودان والألودان.

المواصفات القياسية للمساحيق القابلة للبلل

واختبار ثبات التعلق ودور المواد المشتتة في مجال صناعة المبيدات

تعتبر المساحيق القابلة للبلل من التجهيزات الشائعة الاستخدام في مجال المبيدات ، ويتكون المسحوق القابل للبلل عادة من: مادة فعالة + مادة حاملة أو مالئة + مادة خافضة للتوتر السطحي + مادة لاصقة

+ عامل مشتت أو مادة موقية حافظة للغرويات (الميثيل سيليلوز)

وتؤدي المواد المشتتة دور ها عبر:

1-c فع لزوجة سائل الرش لخفض سرعة سقوط وتجمع الحبيبات المعلقة في السائل.

2 – امتصاص حبيبات معلق للمواد الفعالة سطحيا بحيث تغلفها بطبقة من هذه الجزيئات التي لها نفس كثافة السائل المحيط بها مما يرفع من ثبات انتشار الحبيبات المعلقة.

الخواص الهامة للمساحيق القابلة للبلل:

الانسيابية Flowability، قابلية البلل Wettability، قابلية التشتت Dispensability، قابلية التعلق Suspensibility، الانسيابية التعدام أو قلة الرغوة ، الثبات الكيماوي والطبيعي عند التخزين

وتعتمد القابلية للبلل على: نوع وتركيز المبيد، العامل المبلل والمقال للتوتر السطحي.

<u>قابلية التشتت:</u> وهي قدرة المسحوق المركز على التعلق في الماء مكونا جسيمات دقيقة معلقة لفترة من الزمن، وتعتمد على الخواص السطحية للمادة الحامل والمبيد والمواد المشتتة المضافة للتغلب على قوى التجاذب بين الجسيمات.

أما التعلق فهى قدرة الجسيمات المشتتة Dispersed على البقاء بصورة معلقة لفترة من الزمن، وتعتمد على حجم وكثافة الجسيمات طبقا لقانون ستوك، والحجم المناسب للحبيبات يقع ما بين (1-3) ميكرون. وتتم عملية التشتت أو التعلق Dispersion من خلال ثلاث مراحل:

- 1- تبليل المسحوق Wetting of the powder
- 2 تكسير التجمعات أو الكتل Cluster لتكوين النظام الغروي .
- : عملية التصاق الحبيبات مع بعضها البعض والتي تسمى Flocculation وذلك عن طريق -3
 - أ شحن الحبيبات بشحن متشابهة .
 - ب احتواء الحبيبات على طبقة مدمصة عليها لحمايتها .
 - ج أو عن طريق العاملين السابقين معا.

وللمواد الفعالة سطحياً دور كبير في المراحل الثلاث السابقة.

بعض التعريفات الهامة:

- 1- التجمع Aggregates: تجمع الحبيبات بالتصاقها بما يجعل مساحتها السطحية أقل بكثير من مجموع مساحات أسطح الحبيبات المكونة لها، كوضع مجموعة صفحات ورق فوق بعضها لتغطى مساحة صفحة واحدة.
- 2- التكتل Āgglomerates: تجمع بعض الحبيبات أو الـ Āggregates بالتصاقها بما يجعل من مساحتها السطحية أقل قليلا من مجموع أسطح الحبيبات المكونة لها.
- 3- التكتل مع التصلب Coagulation: وتعني تكون كتل مضغوطة مع بعضها البعض Clusters لتشكل كتلةً يمكننا رؤيتها بالمجهر.
- 4-: الانتشار Dispersibility: سهولة انتشار الحبيبات في الوسط بحيث تحاط كل حبيبة تماما بالوسط السائل دون أن تلتصق مع غير ها من الحبيبات
 - 5- Wetting: تبليل: هو إحلال الوسط السائل محل الوسط الغازي في السطح البيني مع المادة الصلبة.

المواصفات القياسية للمساحيق القابلة للبلل Wettable Powder: W. P!

- 1 النسبة المئوية للمادة الفعالة: يجب ألا تختلف نسبة المادة الفعالة إلا بحدود \pm 5 % عن النسبة المطلوبة في المساحيق التي تزيد فيها نسبة المبيد عن 50 % ، وألا تختلف عن \pm 1 % إذا كانت النسبة أقل من 25 % .
 - 2 درجة الحموضة والقلوية: يجب ألا تزيد درجة الحموضة عن 0.2 ٪ بالوزن مقدرة على أساس حمض الكبريت.
 - 3- يجب ألا تزيد درجة القلوية عن0.2 ٪ بالوزن مقدرة على أساس هيدروكسيد الصوديوم.
 - 4 القابلية للغربلة بعد التخزين الاستوائى:

- أ تؤخذ عينة وزنها 20 غ من المسحوق القابل للبلل وتوضع في كأس سعة 250 مل وقطره الداخلي 6.5-6 سم ويوضع فوقها ثقل يحقق ضغط على العينة قدره 25 غ/سم
 - ب توضع العينة مع الثقل في فرن درجة حرارته 1 ± 54 لمدة 24 ساعة.
 - ج _ يزال قرص الضغط وتترك العينة حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة.
- ـ تمرر العينة من منخل أو غربال 200 مش (200 ثقب في البوصة المربعة " 704 ميكرون"). ويجب أن تمر 98 % على الأقل من العينة من هذا الغربال حتى تكون مطابقة للمواصفات.

لتخزين الاستوائي

- أ التخزين السريع: توزن كمية من المبيد وتوضع في أنبوب اختبار سعة 200 50 مل وتحفظ في حمام مائي عند حرارة 1 ± 70 م لمدة ساعتين ثم ترفع وتحفظ على درجة حرارة الغرفة.
- ب التخزين العادي: يوزن 20 غ من المبيد في كأس قطره 6.5 6 سم ويوضع ثقل على سطح المبيد يعطي ضغط مقداره 25 غ/سم² وتحفظ على درجة حرارة 1 ± 54 م لمدة 24 ساعة.

اختبار ثبات التعلق Suspension Stability:

- 1 بعد إجراء التخزين الاستوائي تؤخذ وزنة من المسحوق تكفي لعمل 250 مل من معلق يحتوي على 2.5 من المسحوق (6.25 غ).
- $\dot{2}$ توضع هذه الوزنة في كأس سعة 250 مل وقطره الداخلي (6-6.5) سم، ويضاف إليها ضعفي حجمها تقريبا من الماء العسر القياسي بحيث تكون درجة حرارة الماء 1 ± 30 م
- 30 تترك العينة لمدة 30 ثانية وتقلب بساق زجاجية قطر ها 0.4-0.6 سم وبسرعة 4 دورات في الثانية لمدة 30 ثانية مع عدم محاولة تفتيت المسحوق أثناء التقليب.
- 4 _ ينقل المخلوط كميا بالماء العسر القياسي إلى مخبار مدرج سعة 250 مل ويكمل الحجم إلى العلامة بالماء العسر درجة حرارته 1 ± 30 ، ثم يوضع الغطاء فوق فوهة المخبار.
 - 5 يقلب المخبار رأسا على عقب 30 مرة وبسرعة دورة واحدة لكل 2 ثانية.
 - م 30 ± 1 مند درجة 1 ± 00 أمدة 30 دقيقة عند درجة 1 ± 00
- 7 ينزع الغطاء بهدوء ثم يسحب 90 من المحلول (225 مل) بواسطة مضخة تفريغ مائية خلال 15 10 ثانية وبهدوء حتى لا تتحرك محتويات المخبار (مستخدما أنبوبة زجاجية قطر ها الداخلي 0.5 سم وقطر طرفها 10 10 سم).
 - 8 يؤخذ الجزء الباقي من المعلق (25 مل) ويرشح ويجفف في الفرن تماما ويقدر وزنه.
 - 9 تحسب النسبة المئوية للتعلق من المعادلة:

حيث: أ = وزن المبيد اللازم لعمل 2.5 % من المعلق (6.25 جم)، μ = وزن المبيد الموجود في الـ 10 % بعد التجفيف. فإذا كانت هذه النسبة أقل من 50 % تكون العينة غير مناسبة ، أما إذا كانت أكبر من 50 % فتكون العينة مطابقة. مثال: أخذت عينتان من مبيدي (أ) و (μ) و زن كل منهما 6.25 غ، وأجري عليها اختبار التعلق بالطريقة القياسية فوجد أن و زن المبيد في الـ 10 % من المبيد (أ) 1 جم ، 1.4 غ من المبيد (μ) فأي المبيدين يصلح للاستخدام ؟ اختبار ثبات التعلق:

- 1 -يوزن $3.3 \, \dot{3} \, \dot{3$
 - 2 تضاف كمية الماء العسر حتى علامة الـ 100 مل ويفضل أن تكون على درجة 1 ± 30 °م.
- 3 توضع راحة اليد اليمنى على فوهة المخبار ويقلب رأسا على عقب 30 مرة ويترك في مكان هادىء لمدة 15 دقيقة.
 - 4 يلاحظ كمية الترسيب في قاع المخبار.
- 5 إذا كانت كمية الراسب دون 4 سم تكون العينة مقبولة ، أما إذا كانت أكبر من 4 سم فتكون العينة غير صالحة. أهمية المواد المضافات في تجهيز مواد الرش: ويمكننا تعريفها على أنها المواد المضافة للمبيدات لتعزيز تأثيرها الفعال تحت الظروف الحقلية ، ومن أهمها:
 - 1 العوامل المبللة والناشرة.
 - 2 المواد اللاصقة.

- 3 المواد المبعثرة أو الحافظة للغرويات.
 - 4 عوامل الاستحلاب

أولا: المواد الناشرة والمبللة <u>Spreading & Wetting Agents</u>: وهي المواد المساعدة على ملامسة محلول الرش للسطح المعامل عن طريق خفض التوتر السطحي بين السطح المعامل ومحلول الرش (تهيأ فرصة لقيام سطح التصاق وتماس بين سطح الورقة وطبقة السائل البيني) وتتم عبر الخطوات الثلاث الأتية:

- 1 تبليل السطح المعامل واستقرار مبدئي لقطرات الرش.
- 2 انتشار قطرة محلول الرش وامتدادها على صورة غشاء رقيق متجانس.
- 3 اختراق القطرة لجسم الحشرة (المعاملة السطحية) أو النموات الخضرية (المبيدات الجهازية).

ويرجع السبب في ذلك إلى أن هذه المواد تتكون من مركبات ذات سلسلة هيدروكربونية طويلة لها نشاط سطحي عالي بحيث تتوضع جزيئاتها بين الماء والمذيب العضوي مؤدية لخفض التوتر السطحي للماء وتتحول طاقة التوتر السطحي لطاقة التصاق مع المذيب العضوي، ومن أمثلة هذه المواد: الصابون الصوديومي، كازينات الكالسيوم وغيرها من المواد الصناعية القديمة، أما المواد الناشرة الحديثة فتقسم لثلاثة أصناف (أيونية، كاتيونية ولا أيونية).

المواد المبعثرة الأيونية: مثل مجموعة السلفات Sodium Alkyl Sulphate مثل مركبات مركبات Sodium Lauryl مثل مركبات السلفونات مثل Sodium Alkyl Sulphonate: Sodium Alkyl Sulphonate ومجموعة Odcyl Benzene Sulphonate، مركبات السلفونات مثل Sulphates ومن عيوب هذه المواد أنها غير ثابتة في وجود الكاتيونات الثقيلة (الماء العسر).

المواد المبعثرة الكاتيونية: مثل أملاح الأمونيوم الرباعية ومن عيوبها أنها تترسب بواسطة المشتقات الأيونية.

المواد المبعثرة اللا أيونية: وهي آسترات تُخْتَفي فيها مجموعات الكربوكسيل والهيدروكسيل القطبية وبذلك يتاح لهذه المشتقات الثبات ومقاومة تأثير الماء العسر، مما يجعلها غير قادرة على الدخول بتفاعلات جانبية تؤثر سلباً عليها، ومثال هذه المواد ايتوكسيلات الأغوال الدسمة (البولي غليكول ايتر):

 $R-XH + H_2C-CH_2 \longrightarrow R-O-CH_2CH_2-XH \xrightarrow{O} RXCH_2CH_2-O-CH_2CH_2OH \longrightarrow RX(CH_2CH_2O)_nH$

<u>ثانيا: المواد اللاصقة Stickers</u>: بعد عملية التبلل وتغطية السطح لابد وأن يتحقق ثبات المبيد لفترة، وقد وجد أن زيت بذرة القطن أفضل المواد لهذا الغرض واستخدمت بعض المواد الصمغية المحضرة صناعيا مثل نواتج بوليميرات البولي غليكول ايتر الكبريتية $-S-CH_2-CH_2-S$)، والمواد الراتنجية الصنعية من نوع خلات عديد الفينيل التي تتمتع بخواص التصاق جيدة .

ثالثا: المواد المشتتة أو الحافظة للغرويات (<u>Dispersing Agents (Colloid Protectants</u>: وتستخدم هذه المواد في تحضير المساحيق القابلة للبلل حيث تعمل على عدم سقوط وتجمع الحبيبات المعلقة وذلك عبر:

- 1 زيادة لزوجة سائل الرش.
- 2 امتصاصعها على حبيبات المعلق وتغليفها بجزيئات لها نفس كثافة السائل المحيط والذي يعمل على تثبيت وانتشار هذه الحبيبات المعلقة

تأثير حموضة الوسط على سلامة المبيدات

نتأثر المبيدات كما هي جميع المركبات الكيميائية بحموضة الوسط بحسب طبيعة تراكيبها ومحتواها من المجموعات ذوات الخواص الحمضية أو القلوية، لذا فإنه لا يمكننا وضع قواعد ناظمة وشاملة لجميع المبيدات، وإنما تختبر كل مادة على حدا لتقرير مدى مقاومتها لمختلف شروط العمل أو الخزن، مثل: درجة الحموضة أو القلوية، الثبات الكيميائي لمستحلبها أو محلولها، ثبات معلقها من الترسب، ثباتها تجاه الضوء والحرارة...

فيمكن للمبيدات الحاوية على زمر حمضية أن تتأثر بالوسط القلوي لتشكل أملاحاً قلوية غير فعالة أو أقل فاعلية، والعكس بالعكس مع الزمر ذوات الطبيعة القلوية غير المقاومة للوسط الحمضي... وقد يقاوم المبيد مثل هذه الأوساط إلا أن المواد المرافقة له من مواد حافظة أو عوامل استحلاب أو ... ما يفسد القدرة على استثماره بالشكل الصحيح.

ولأن بعض المركبات الكيميائية تحتاج لوسط ثابت درجة الحموضة فإننا نلجأ لاستخدام المحاليل الموقية، إذ تتميز المحاليل الموقية بمقاومتها للتغيرات الطارئة على درجة حموضة الوسط، وقد تكون إما حمضية أو قلوية: <u>المحلول الموقى الحمضى:</u> مزيج لحمض عضوي ضعيف مع ملح له، مثل حمض الخل مع خلات الصوديوم، والذي جدولته شركة سابروس على الشكل:

تركيب المحاليل الموقية عن SUPROSS							
درجة الحموضة :pH					المنز ب- المدة		
7-6	5.5	5	4.5	4	المزيج الموقي		
3+0.2	2+0.3	1+0.4	0.5+0.5	/+1	حمض الخل 80 % + خلات الصوديوم: غ/ل		

<u>المحلول الموقى القلوي:</u> مزيج لأساس ضعيف مع ملح له، مثل مزيج هيدر وكسيد الأمونيوم مع كلور الأمونيوم. ، ويعتبر دم الإنسان المحلول الموقى الأهم في الطبيعة، لأنه لا يمكن للإنسان تناول مادة غذائية حمضية أو قلوية يمكنها أن تحدث تغيراً في حموضة الدم إلا أن يتبعها بخلل في نظام جميع التفاعلات الحيوية في الإنسان ما قد يؤدي للوفاة.

أخطار المبيدات الكيميائية على المزارعين

تستخدم المبيدات الكيميائية على نطاق واسع في القطاع الزراعي لمكافحة الأفات الزراعية والحشرات، ويتم ذلك دون أية رقابة على استعمالها بالرغم من الأخطار التي يمكن أن تسببها من تسمم، اختناق، التهاب الكبد... لذلك لا بد لنا من بعض النصائح العلمية الإحترازية للمحافظة على السلامة العامة.

فالمبيد الزراعي هو كل مادة أو مزيج لمجموعة مواد كيمائية قاتلة بهدف الوقاية من الآفات الزراعية ومكافحة مسبباتها من قوارض وديدان وفطريات وغيرها بهدف للمحافظة على المحاصيل الزراعية وسلامة الإنسان والحيوان والبيئة.

أنتج تدخل الإنسان في الأنظمة البيئية بهدف تأمين غذائه آفات زراعية خطيرة شكلت خللاً في التوازن البيئي وضرراً به وبمقتنياته الزراعية. إذ تشير تقارير منظمة الأغذية والزراعة (FAO) إلى أن الأفات الزراعية تسبب خسارة نحو 35-40% من المحاصيل المنتجة لذا كانت الحاجة ماسة لاستخدام المبيدات، ولكن أدى سوء الإستخدام لإلحاق الأذى بعمال الرش والمستهلكين على السواء نتيجة الاستهتار بتناول الفواكه والخضار دون غسلها.

أخطار المبيدات: يتعرض في الدرجة الأولى لخطر المبيدات الزراعية العاملون في المعامل المصنِّعة لهذه المواد وعمال الرش والمزار عون، بالإضافة إلى المستهلكين عند تناول الفاكهة أو الخضار دون غسلها.

يسبب المبيد الزراعي الاختناق في حال استنشاقه، والتسمم الحاد والمزمن الذي قد يؤدي للهلاك في حال تناوله عن طريق الخطأ أو عن طريق أكل طعام ملوث بالمبيد، وقد يؤدي المبيد الزراعي لالتهاب الكبد وارتفاع معدل الكوليسترول والتهاب الجلد، ومنها ما يسبب قصوراً في عمل الكليتين. وهناك العديد من المركبات الخطرة مثل D.D.T والكاربمات والمبيدات الزرنيخية غير العضوية المسببة لداء السرطان.

إرشادات الوقاية من أخطار المبيدات:

- 1- ارتداء عامل الرش لملابس واقية تغطي كامل جسمه (اوڤرول)، حذاء طويل الساق (جزمة)، قبعة، قفاز مطاطى أو بلاستيكى، قناع واق أو نظارات لحماية العيون، كمامة مزودة بفاتر يتم تغييره بعد كل استعمال.
 - 2- اختيار المبيدات المناسبة وقراءة التعليمات المرفقة والتقيد بها بدقة.
 - 3- فحص الآلات والأدوات المستخدمة بدقة، والتأكد من عدم وجود أي خلل فيها.
 - 4- إخلاء الموقع وضمان عدم التوجه إليه قبل جفاف المواد السامة.
 - 5- إخراج الحيوانات الأليفة والتأكد من عدم تلوث أواني طعامها بالمواد السامة.
 - 6- تجنب استنشاق المبيد أو ملامسته للجلد أو العيون أو الفم.
- 7- عند تلوث أي جزء من الجسم بالمبيد، يجب التوقف عن العمل فوراً وتنظيفه بالماء والصابون مباشرة.





- 8- عدم الأكل أو الشرب أو التدخين أثناء العمل على المبيد.
- 9- إتلاف الأوعية والعبوات الفارعة لضمان عدم استخدامها لأي غرض.
- 10- تنظيف أدوات الرش بشكل جيد والتخلص من ماء الغسيل في حفر خاصة.
- 11- الإنتباه إلى عدم رش المبيد بعكس اتجاه الريح، بل يجب أن يكون الرش بنفس اتجاه حركة الهواء لجعل رذاذ المبيد يتدفق بعيداً عن الجسم.
 - 12- عدم رمي بقايا المبيدات في المياه.
 - 13- تجنب الرش عندما تكون الحرارة مرتفعة لحماية النبات من الضرر.