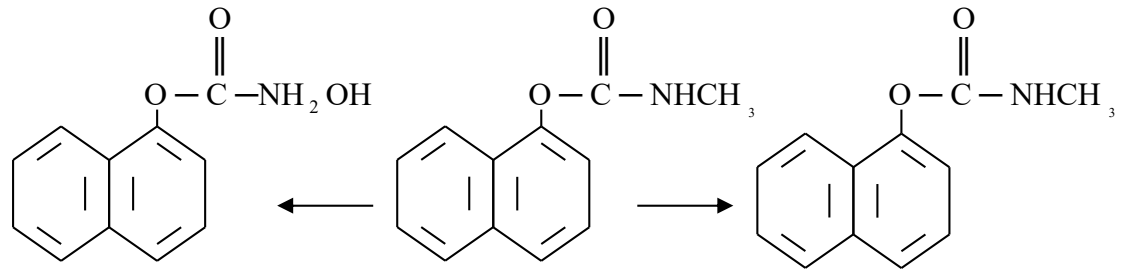
الطرق الإستقلابية للمبيد الكيماوي

تختلف الطرق الاستقلابية للمبيد الكيماوي من كائن إلى آخر و لكن يمكن أن تكون إحدى الطرق العامة التالية :

1- الأكسدة Oxidation : و تتم بالطرق التالية

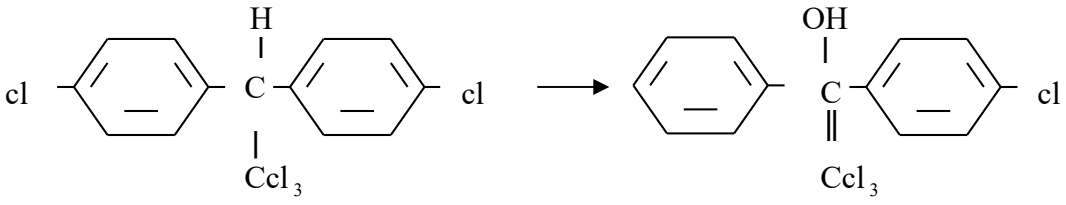
1-1-إضافة مجموعة هيدروكسيل **Hydroxylation :** و تلعب دورا مهما في التخلص من المادة السامة في الحيوان و النبات حيث تساعد على تكوين مركبات قطبية ذائبة في الماء و من الأمثلة الشائعة على ذلك إستقلاب مبيد Sevin في الثدييات و النبات و الحشرات



N-methylhydroxylation Sevin Rung hydroxylation

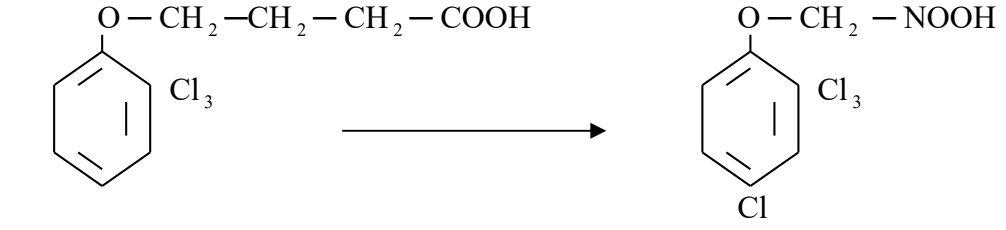
1-2 أكسدة السلسلة الجانبية Side chain oxidation :

كتحويل مبيد DDT إلى مبيد Kelthane الفعال ضد الحلم



DDT Kelthane

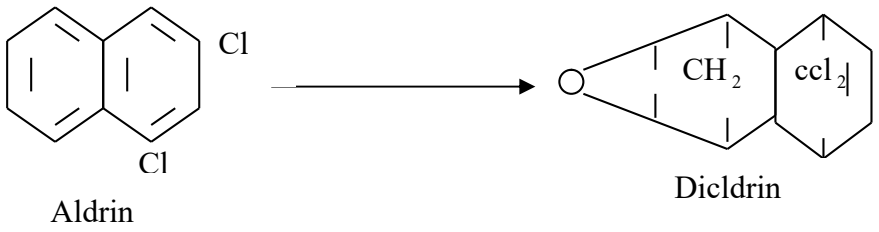
1-3 أكسدة بيتا Beta oxidation : تعتبر من العمليات الاستقلابية المهمة في اكسدة الأحماض الدهنية في الخلية ، كذلك تلعب دورا مهما في استقلاب بعض المبيدات و خاصة في بعض المجاميع، المستعملة في مكافحة الحشائش الضارة كأكسدة مبيد MCPB إلى مادة MCPA الشديدة السمية للنبات.



Methyl-chorophenoxy Butylic acid (MCPB)

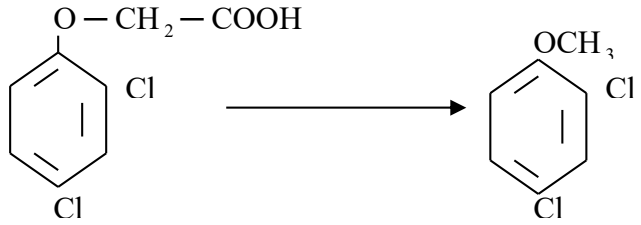
Methyl-chlorophenoxy Acitic acid (MCPA)

Epoxidation 4-1: وتعد من عمليات الأكسدة المهمة للمبيدات الحشرية و التي تقوم بها الأنزيمات الموجودة في الميكروزومات، حيث تعمل على إضافة ذرة أكسجين إلى المادة الأولية التي دخلت الجسم و مثال لذلك تحويل مبيد Aldrin إلى مبيد Dieldrin



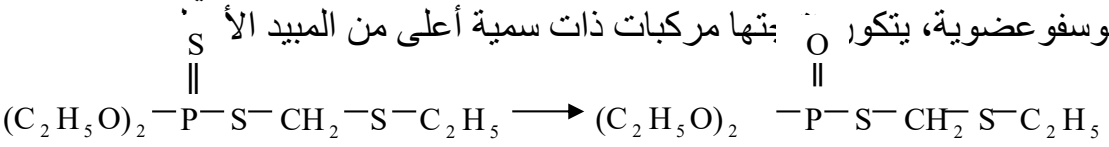
Aldrin Dicldrin

5-1 كسر الأثيرEther cleavage : كما في حالة كسر مبيد الأدغال 2.4 D في بعض النباتات .

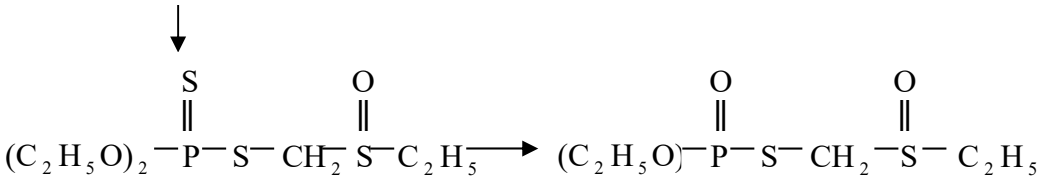


2,4-D 2.4-Dichloronisole

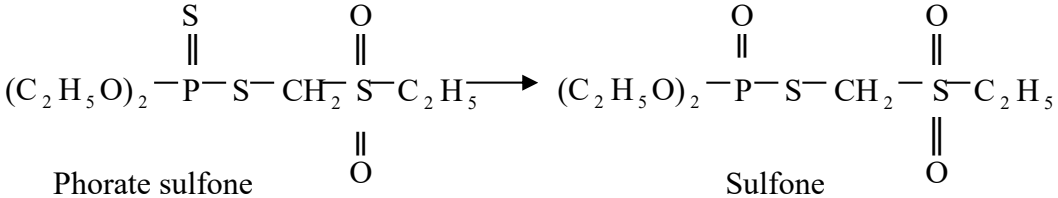
6 -1 أكسدة الكبريت Sulfur oxidation: و تعتبر من الطرق الشائعة في أبيض المبيدات الفوسفوعضوية، يتكون بتها مركبات ذات سمية أعلى من المبيد الأ



Phorate(thimet) phorate axon



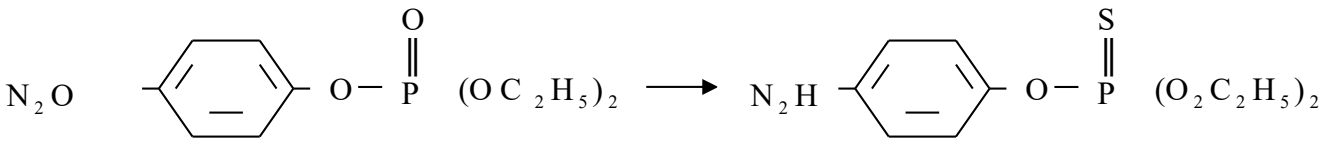
Phorate sulfoxine



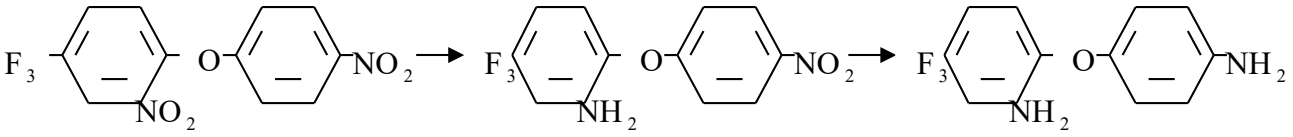
Phorate sulfone Sulfone

2- الإختزال Reduction

و هو استبدال الأكسجين بالهيدروجين في مجموعة النيترو للمبيد، و تعد من الطرق النادرة في استقلاب المبيد الكيماوية، حيث تقتصر على قابلية بعض الأحياء الدقيقة و النباتية في اختزال المبيد. و لقد وجد أن الأحياء الدقيقة الموجودة في الجهاز الهضمي للأبقار يمكنها اختزال مجموعة النيترو لمبيد Parathion كما يمكن لبعض النباتات اختزال نفس المجموعة في مبيد الحشائش (C-6989).



Parathion Amino parathion

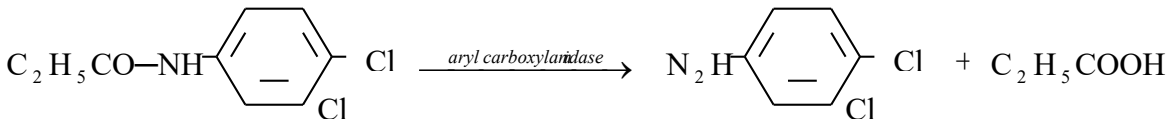


Herbicide C-6989

3- التحلل المائي : Hydrolysis

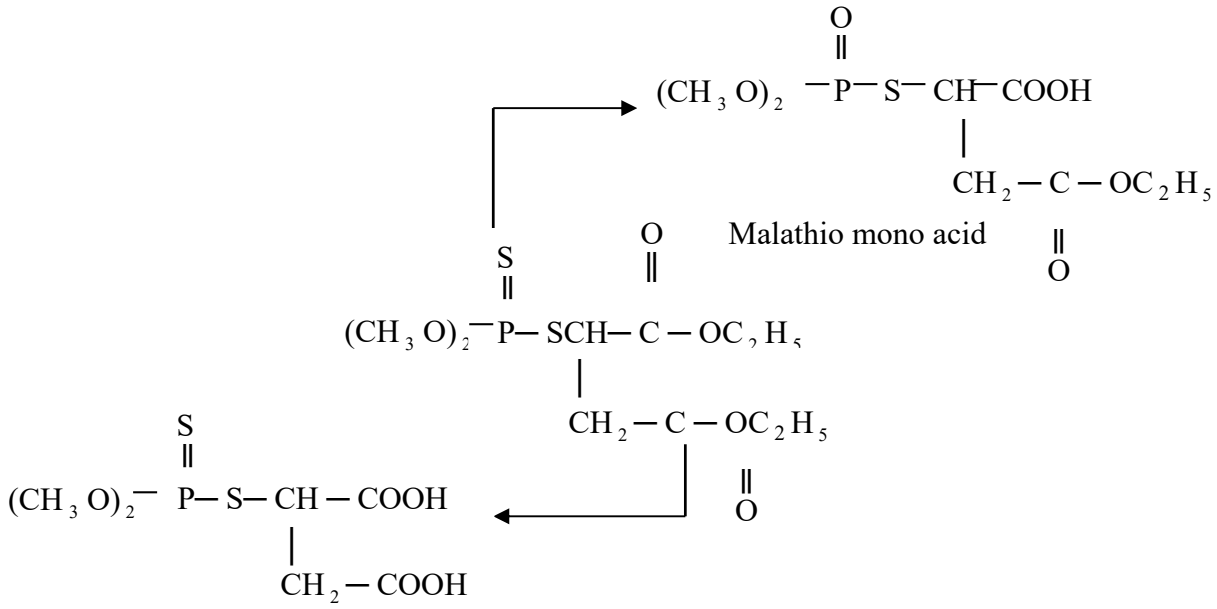
و تعتبر من الطرق الأيضية المهمة للمبيدات الكيماوية داخل الأنسجة الحيوانية و النباتية و منها

3-1 كسر مجموعة أميدية Amide cleavage: كما في حالة أيض مبيد الأدغال Propanilفي نبات الأرز بواسطة أنزيم Aryl acylamidase.



Paropanil Dichloro aniline Propinic aad

3-2 كسر الأستر Ester cleavage: كما في حالة تحويل المبيد الحشري Malathion إلى ملاثيون أحادي و ثنائي الحامض بواسطة أنزيم Carboxylesterase.



Malathio mono acid

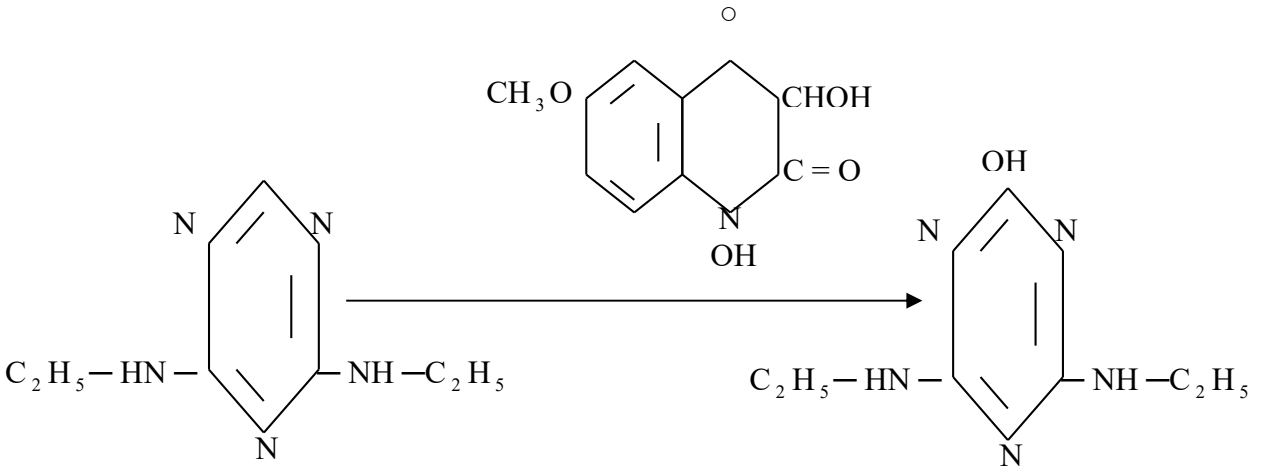
Malathio di acid

3-3 تحليل مركبات ترايزين Triazines Hydrolysis

تتحول مبيدات الأدغال مثل Simazine في نباتات الذرة إلى مركبات تحوي عل مجموعة هيدروكسيل نتيجة لوجود المركبات الكيماوية في أنسجة النبات كمرتب.

(2,4-dihydroxy 7- Methoxy – 1,4 benzoxazin – 3- one)

و ليس بفعل الأنزيمات و يمكن اعتبار هذه الطريقة من الأيض تحللا مائيا.

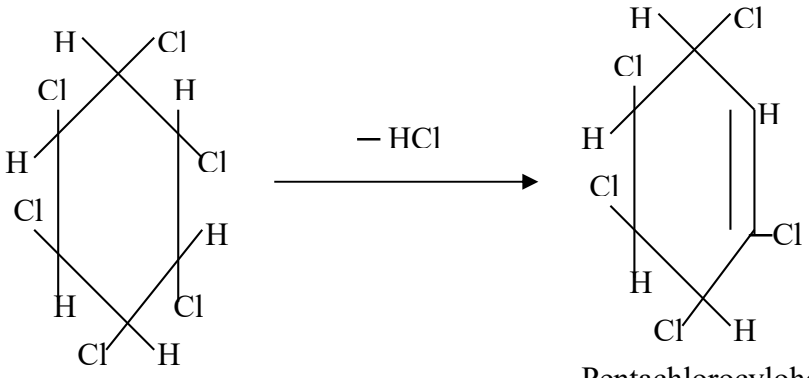


Simazine

Hydroxy Simazine

4- ازالة ذرة هيدروجين أو ذرتين هيدروجين وكلور
Dehydrogenation and dehydrochlorination:

كما في حالة استقلاب مبيد lindane إلى مركب PCC غير السام و ذلك بإزالة هيدروجين و كلور المبيد الأصلي.

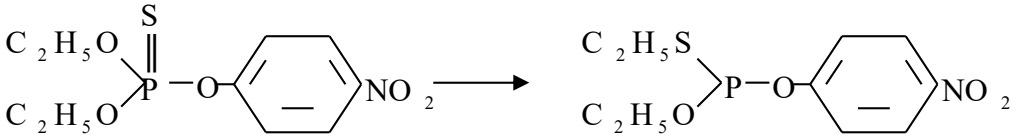


Hexachlocyclohexane
lindane

Pentachlorocylohexene
pcc

5- التحوير في التوزيع الفراغي Isomerization

تعد من الطرق الشائعة في المبيدات الفوسفوعضوية حيث تتكون مشابهات المبيد الكيماوي بطرق غير أنزيمية، و لكنها لوحظت في حالات نادرة نتيجة لأيض المبيد الكيماوي في بعض النباتات كما في حالة مبيد Parathion

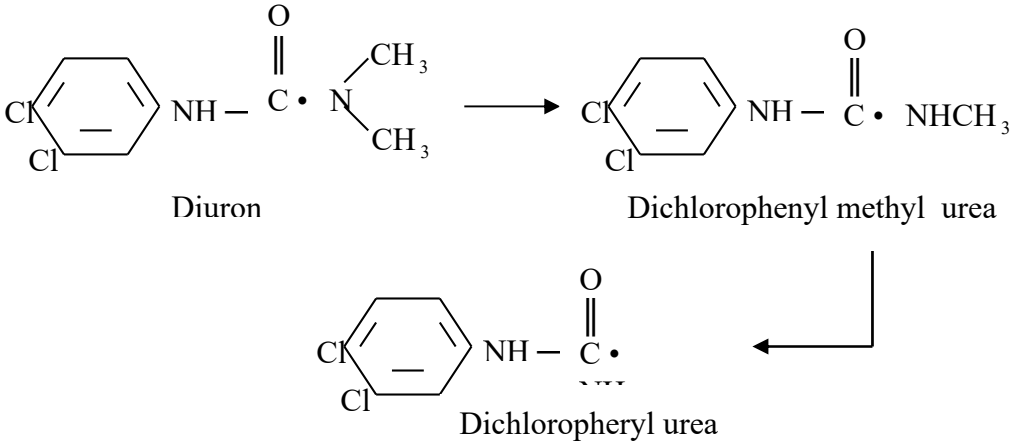


Parathion

S - Ethyl parahion

6- ازالة مجموعة الكيل Dealkylathion:

في كثير من المبيدات الكيماوية تزاح مجموعة CH_3 أو مجموعة C_5H_2 في عملية الاستقلاب كما في حالة مبيد الأدغال Diuron حيث يفقد المركب سميته.

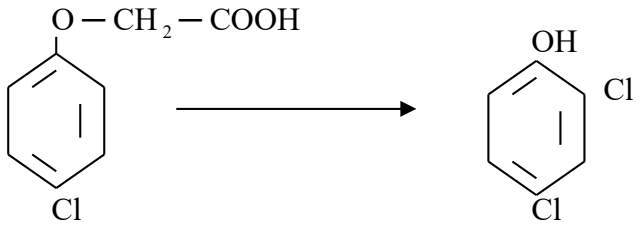


Diuron

Dichlorophenyl methyl urea

Dichloropheryl urea

7- إزالة مجموعة كربوكسيل Decarboxylation:



2,4-D 2,4-Dichlorophenol

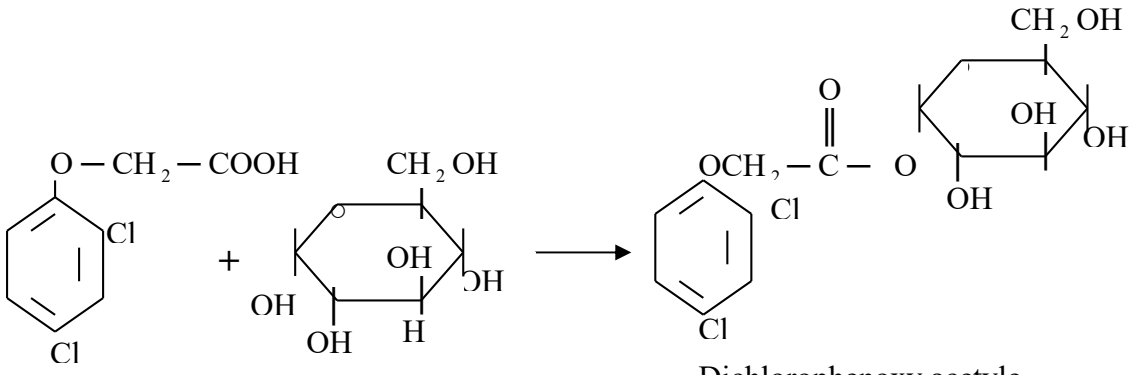
8- الارتباط ببعض المركبات الكيماوية في أنسجة الكائن الحي Conjugation:

يمكن تقسيم هذا الارتباط إلى ثلاثة أقسام رئيسية على أساس المادة التي يرتبط بها المبيد الكيماوي و هي:

8-1 الارتباط بالسكريات و خاصة سكر الجلوكوز لتكوين Glucoside

8-2 الارتباط بالأحماض الأمنية لتكوين مركب أميدي Amide

8-3 الارتباط ببعض المركبات ذات الوزن الجزئي العالي كحامض Glucoronic و تساعد عملية الارتباط على زيادة ذوبان المبيد الكيماوي في الماء و سرعة تحركه في أنسجة النبات و الحيوان. و من الأمثلة على ارتباط مبيد الأدغال 2.4-D بسكر الجلوكوز في النبات.



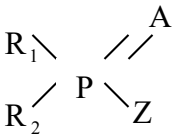
2,4-D Glucose Dichlorophenoxy acetyle Glucoside

المبيدات الفوسفورية العضوية
Organo phosphorus pesticides

يرجع الفضل في اكتشاف هذه المبيدات للعالم الألماني Schrader و معاونيه عام 1947 حيث فتح مجالا واسعا في استنباط أعداد كبيرة من المركبات الفوسفورية ذات التأثير الشديد على الحشرات. بحيث أصبحت في الوقت الحاضر تمثل 90% من كمية مبيدات الحشرات المستعملة في مختلف أنحاء العالم.

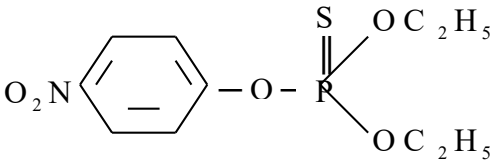
و تتميز مبيدات هذه المجموعة بأنها أشد تأثيرا على الحشرات من المبيدات الكلوروعضوية و لا تخزن في الأجسام الدهنية و أنها أكثر ذوبانا في الماء و يسهل على الكائن الحي التخلص منها عن طريق تحويلها في الميتابولزم أو طرحها مباشرة بواسطة الجهاز الاطراحي. إن المبيدات الفوسفورية العضوية تقتل الكائن الحي نتيجة لتثبيطها لأنزيم Acetyl choline slerase الذي يلعب دورا مهما في نقل السيالة العصبية في الجهاز العصبي للفقريات و اللافقاريات عن طريق تحليل الناقل الكيميائي بعد آداء عمله.

و يمكن تمثيل التركيب العام لهذه المجموعة من المبيدات كما يلي



حيث تكون R_1 و R_2 إما مجموعة ميتوكس CH_3O
أو مجموعة ايثوكسيC_2H_5O و تكون A إما كبريت
أو أكسجين في حين تسمى Z المجموعة التاركة و عادة تكون حامضية و تترك المركب إذا تعرض لمحيط قلوي.

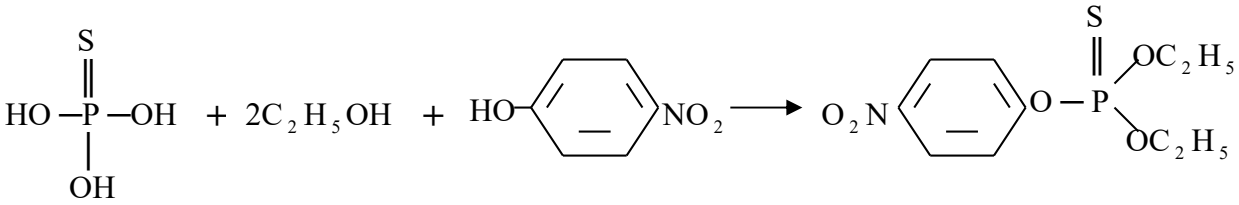
و إذا أخذنا كمثال مبيد Parathion إن



R_1 و R_2 هي مجموعة ايثوكس C_2H_5O
Aهي الكبريت S
أما Z نابتروفينول nitrophenol

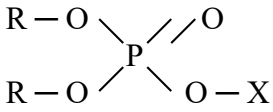
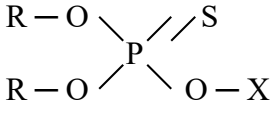
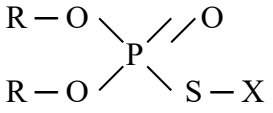
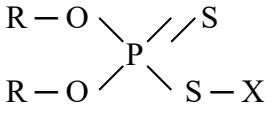
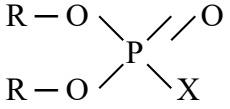
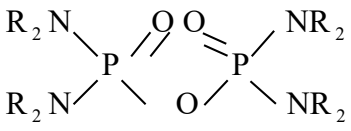
- فالمبيدات الفوسفورية هي عبارة عن أسترات لحامض الفوسفوريك و مشتقاته.

كمثال مبيد Parathion:



حامض تايوسفوريك Thiophosphoric acid | كحول إيثيلي | nitrophenol | Parathion

و يمكن تقسيم المبيدات الفوسفوعضوية إلى ست مجاميع رئيسية على أساس الذرات المرتبطة بذرة الفوسفور كأمين 1دناه

المجموعة 1	الصيغة الكيميائية	الأمثلة
Orthophosphates		Chlorfenvinfos Dichlorvos Mevinphos Phosphamidon
Thionphosphates (Phosphorothionates)		-Bromophos - Diazinon,Parathion - Pirimiphos (methyl and ethyl)
Thiolphosphates (Phosphorothiolates)		-Demeton-s-methyl - Oxydemeton-methyl - Vamidothion
Dithiophosphate (Phosphorothiolothionates)		-Azinphos-methyl - Dimethoate -Disulfoton - Malathion - Menazon, Phorate
Phosphonates		-Trichlorphon Butonate
Pyrophosphoramides		- Schradan

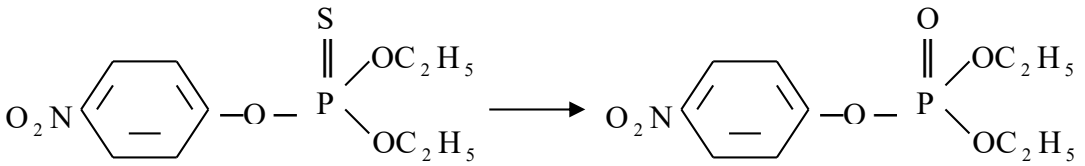
الإستقلاب العام للمبيدات الفوسفوعضوية:

تخضع هذه المركبات في أنسجة الكائنات الحية المختلفة لطرق استقلابية رئيسة إذ يمكن تقسيم أيض هذه المركبات إلى قسمين:

1- إستقلاب تنشيطي: يتحول فيه المركب داخل أنسجة الكائن الحي إلى مركب أكثر سمية من المركب الأصلي. إن معظم عملية التنشيط تتم بأكسدة المركب و تجري هذه التحولات في النبات، الحشرات و الثدييات بواسطة أنزيمات مؤكسدة توجد في الميكروزومات و من أهم هذه الطرق

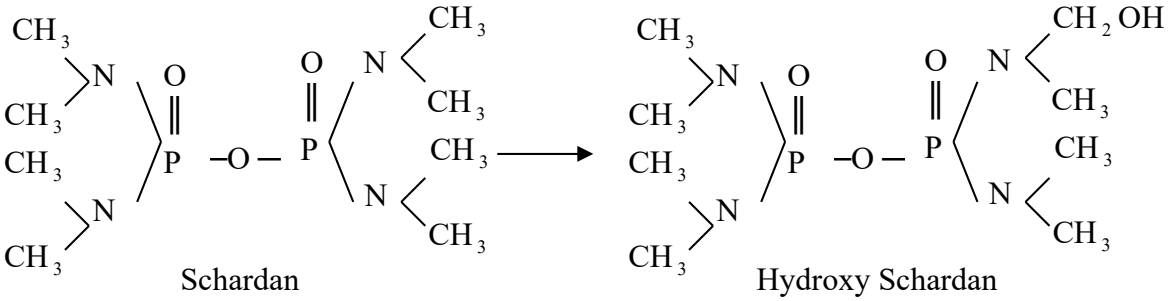
1-1 تعويض الكبريت بالأكسجين Desulfuration

يتحول المركب من P=S إلى P=O كما في مبيد Parathion.



Parathion Paraoxan

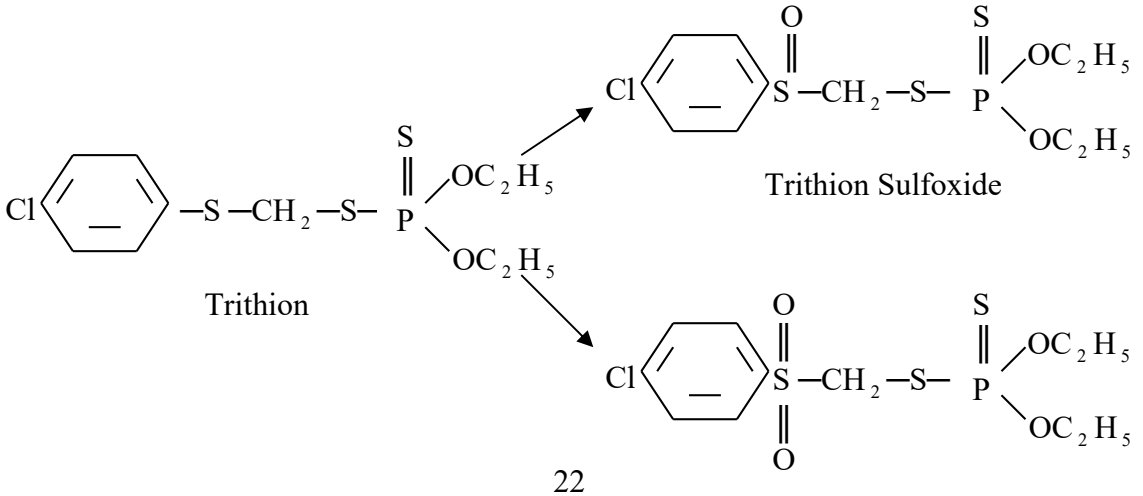
1-2 إضافة مجموعة هيدروكسيل Hydroxylation



Schardan Hydroxy Schardan

1-3 أكسدة مجاميع الكبريت Sulfoxidation

يحدث هذا التحول للمركبات الفوسفوعضوية التي تحوي على ذرة كبريت مرتبطة بذرتي كربون (C-S-C) كما في المثال التالي:



Trithion Trithion Sulfoxide Trithion Sulfone

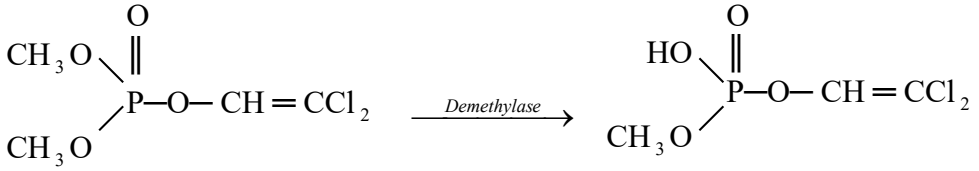
إن كفاءة السافونات و السلفوكسيدات في تثبيط أنزيم الأستيل كولين إستراز تكون عالية مقارنة بالمركب الأصلي.

2- إستقلاب هدمي:

و بواسطته يتحول المركب الأصلي إلى مادة أقل سمية أو إلى مادة عديمة السمية و يتم ذلك بفعل أنزيمات محللة عديدة منها.

أ- أنزيمات Phosphatases :

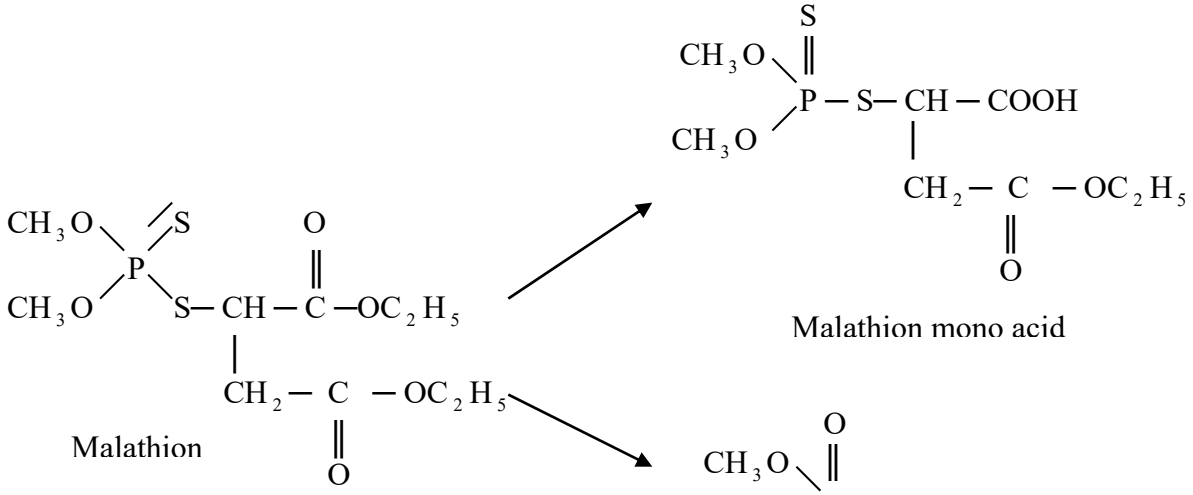
تهاجم هذه الأنزيمات الروابط P-S-C أو P-O-C و تعتبر أنزيمات محللة رئيسية لهذه المركبات في الثدييات و الحشرات و من أمثلتها أنزيم Demethylase الذي يزيل مجموعة المثيل من مركبات عديدة منها Dichlorovos



Dichlorvos Demethyl dichlorvos

ب- أنزيمات Carboxylesterases:

تهاجم هذه الأنزيمات المبيدات الفوسفوعضوية التي تحوي على مجموعة كربوكسيلية و يكون نشاطها في الثدييات أعلى منه في الحشرات. تحول هذه الأنزيمات مبيد Malathion إلى مركبات ذائبة في الماء يسهل التخلص منها في الثدييات بطريقة أكفأ منها في الحشرات.

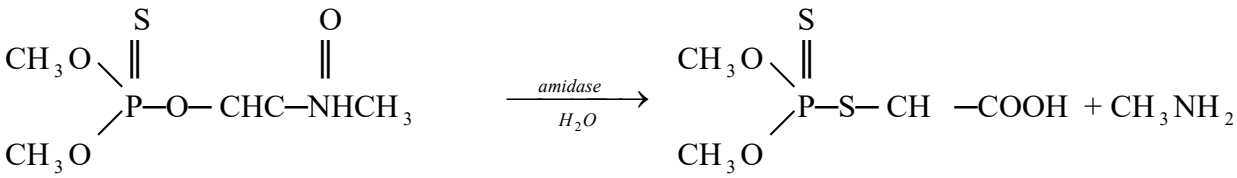


Malathion Malathion mono acid

Malathion di acid

ج- أنزيمات Amidases:

تهاجم هذه الأنزيمات المبيدات الفوسفورية الحاوية على مجاميع أميدية (-C-NHR) كما في المثال التالي:



Dimethoate Dimehoate acid