التصنيع « طريقة هابر » ، ويتم فيها تحويل جزء من الغاز الطبيعي إلى غاز أول أكسيد الكربون وهيدروجين . أما الجزء المتبقي فإنه يؤكسد بالهواء إلى غاز ثاني أكسيد الكربون وماء . وبالحصول على النيتروجين من الهواء تتم صناعة الأمونيا واليوريا .

تتميز اليوريا بأنها سريعة الذوبان في الماء ، وهي من الأسمدة الكيميائية المتعادلة (الرقم الهيدروجيني لمحلولها المائي يساوي ٧) ، وتتحلل بالتربة تحت الظروف الجوية مشكلة كربونات الأمونيوم وفقاً للتفاعل التالي :-

$$(NH_2)_2\,CO + 2H_2O \longrightarrow (NH_4)_2\,CO_3$$

وتعتمد درجة التحلل على درجة حرارة التربة ونسبة الرطوبة فيها وطبيعتها الكيميائية ، فعلى سبيل المثال ، يستغرق تحلل اليوريا في الصيف ما بين يومين إلى ثلاثة ، وفي الشتاء من مابين خمسة إلى ستة أيام .

كما يمكن أن تتحول اليوريا بتأثير أنزيم اليوريز (Urease) إلى بيكربونات الأمونيوم كما في المعادلة التالية :-

$$(NH_2)_2\,CO + 2H_2O \xrightarrow{-H_2} 2NH_4HCO_3$$

وفي حالة وجود الأكسجين والبكتيريا النيتروجينية في التربة ، وعند ظروف معينة من الحرارة والرطوبة يتأكسد أيون الأمونيوم المنتج إلى أيون النتريت أولاً ، ثم إلى أيون النترات كما في المعادلات التالية :-

$$2NH_4 + 4O_2 \xrightarrow{4e} 2N\bar{O}_2 + 4H_2O$$

$$2N\bar{O}_2 + O_2 \longrightarrow 2N\bar{O}_3$$

يستفيد النبات من أيونات النترات في تركيب البروتينات ، ومن الظروف المناسبة لهذه العملية أن تكون نسبة الرطوبة حوالي ٢٧٪ ودرجة الحرارة ٢٨ °م ، وأن يكون وسط التربة متعادلاً أو قاعدياً .

يتم التقليل من النيتروجين الذي تفقده اليوريا بإضافة أسمدة نيتروجينية مغلفة يمكن بواسطتها تحرر النيتروجين منها ببطء ، ويتم التغليف بالكبريت والشمع للتقليل من نشاط الكائنات الحية الدقيقة التي تعمل في تحليل السماد .

● فوسفات اليوريا

يحتوي هذا النوع من السماد على ١٧,٧٪ نيتروجين و١٩,٦٪ فسفور . ويتم تحضيره من اليوريا مع حامض الفوسفور كما في التفاعل التالي :-

$$(NH_2)_2\,CO + H_3PO_4 \longrightarrow (NH_2)_2\,CO\,.\,H_3PO_4$$

مبيدات من البتروكيميائيات

أ . عبد الله محمد العبد الرحمن

المبيدات هي مواد كيميائية طبيعية أو صنعية (لا عضوية ، عضو معدنية ، عضوية) ، تستخدم في القضاء على الآفات الحشرية ، الحشرات الضارة والناقلة للأمراض ، القوارض ، الفطريات ، كما تستخدم لوقاية النباتات من الإصابة بالأمراض قبل وبعد حدوثها . وتتكون المبيدات من مادة المبيد الفعَّالة ، مذيبات ، مواد لاصقة ، عوامل مبللة ، مواد جاذبة ، مواد إزالة الروائح ، عوامل تغطية وتثبيت ، مواد حاملة .

وتوجد المبيدات في صور مختلفة منها الجافة (مساحيق ـ حبيبات) ، السائلة (مستحلبات ، مجاليل مائية ، محاليل زيتية) ، الطعوم ، المدخنات . وتستعمل بعدة طرق منها الرش على سيقان وأوراق النباتات وعلى الأرض والتعفير بالعفارات الأرضية وبالطائرات والخلط مع السماد أو الطعم.

بدأ اهتمام الإنسان بمكافحة الآفات الضارة على مر العصور لما تسببه هذه الآفات من نقل للأوبئة والأمراض ، ومن خسائر كبيرة للأشجار والمحاصيل الزراعية والحبوب المخزونة والأطعمة المحفوظة ، وما ينتج عن ذلك من نقص في الغذاء وحدوث المجاعات .. وغيرها من الأضرار الأخرى التي تهدد حياة الانسان . ولذا استخدم الإنسان المبيدات سواء الطبيعية أو الصنعية في مكافحة هذه الآفات بأنواعها المختلفة.

أنواع المبيدات

تستخدم أنواع كثيرة من المبيدات يمكن تصنيفها حسب مصدرها إلى نوعين أساسين هما :-

● مبيدات طبيعية

يتم الحصول على المبيدات الطبيعية من النباتات السامة ، وتستخدم لمقاومة الحشرات الضارة ، إلا إنه نظراً لقلة كمية هذه النباتات وصعوبة توفرها فقد قل إستخدامها .

ومن أهم أنواع النباتات المستخدمة كمبيدات طبيعية النيكوتين ، الروتينون ، البيرثروم.

● مبيدات صنعية

تقسم المبيدات الصنعية طبقاً لتركيبها الكيميائي إلى ثلاثة أقسام هي :-

* **لا عضوية :** وهي مركبات كيميائية سامة تستخدم في القضاء على الحشرات بأنواعها المختلفة والقوارض والفطريات ، ومنها مركبات الزرنيخ مثل أخضر باريس ، زرنيخات الرصاص ، زرنيخات الكالسيوم ، ثلاثي أكسيد الزرنيخ ، مركبات الفلور مثل الكريوليت ، فلوروسليكات الصوديوم ، فلوروسليكات الباريوم ، فلوريد الصوديوم، مركبات الفوسفور مثل فوسفيد الألمنيوم وفوسفيد الزنك ، ومركبات لاعضوية أخرى مثل كلورات الصوديوم ، سلفامات الأمونيوم، كبريتات وثيوسيانات الأمونيوم ، كبريتات ونترات النحاس .. وغيرها.

* **عضو معدنية :** وهي مركبات عضوية مشتقة من المركبات الكيميائية اللاعضوية وتعد من أحدث مبيدات الحشائش ، ومنها خلات فينيل الزئبقيك ، أنسار ، أحماض الفينوكسي ، بكلورام ، ألكان زرنيخات الكالسيوم وغيرها .

ومما يجدر ذكره أن مركبات الزئبق لم تعد تستخدم على نطاق واسع نظراً لسميتها .

* **عضوية :** وتعد المبيدات المشتقة من المواد البتروكيميائية من أهم هذه المبيدات ، وسيتناول هذا المقال بشيء من التفصيل المبيدات ذات المصدر البتروكيميائي .

المبيدات البتروكيميائية

أدى التقدم العلمي الكبير في مجالات العلوم الحيوية والكيميائية ، الصناعات

البتروكيميائية إلى تصنيع مواد كيميائية سامة تم استخدامها كمبيدات حشرية (Insecticides) ، عشبية (Herbicides) ، فطرية (Fungicides) ، بكتيرية (Bactericides) ، مبيدات قوارض (Rodenticides) .

وتقسم المبيدات البتروكيميائية إلى مجموعات كيميائية متعددة طبقاً لعدة عوامل منها الهدف من استخدامها ، كيفية تأثيرها ، طرق امتصاصها وانتقالها داخل النبات والحيوان ، تأثيرها على الانسان والبيئة ، ومن أهم مجموعات المبيدات البتروكيميائية ما يلي : -

● الكلورية

تعد المبيدات الكلورية العضوية من أقدم وأهم المبيدات الحشرية إذ تم تحضير أول مبيد حشري منها (د . د . ت) عام ١٨٧٤ وعرفت خواصه المبيدة عام ١٩٣٩ ، ومنذ ذلك الحين بدأ اكتشاف المبيدات الكلورية العضوية على نطاق واسع . وتستخدم هذه المبيدات في القضاء على الحشرات المنزلية والزراعية . ويوضح الجدول (١) أهم أنواعها وتركيبها الكيميائي وأهم إستخداماتها .

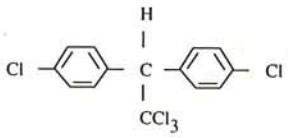
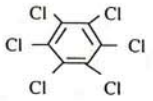
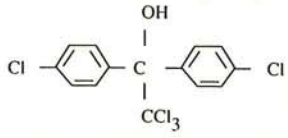
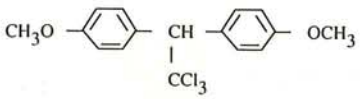
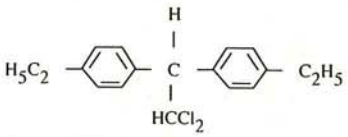
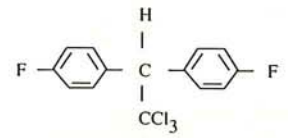
● الدايئينات الكلورية الحلقية

الدايئينات الكلورية الحلقية عبارة عن مركبات هيدروكربونية حلقية متعددة الكلورة يتم تحضيرها بتفاعل ديلز ــ آلدر مع سداسي كلورو حلقي بنتادايئين (دايئنوفيل) لتشكيل مركبات إضافة بدايئينات متنوعة . ويوضح الجدول (٢) أهم أنواع مبيدات الدايئينات الكلورية الحلقية وتركيبها الكيميائي ومجالات إستخداماتها .

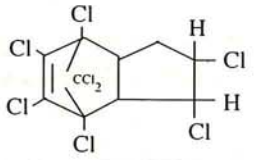
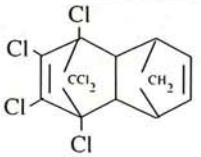
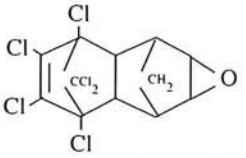
● الفوسفورية

تستخدم المبيدات الفسفورية بصفة أساس كمبيدات حشرية ، وتتميز بتأثيرها القاتل للعناكب والمن والذباب والصراصير وغيرها ، والصيغة الكيميائية لها هي:

حيث تمثل R_1 ، R_2 ألكيلات أو الكوكسيدات أو ثيو ألكيلات أو أمينو الكيل ، (X) كبريت أو أكسجين ، (Y) مجموعة غير مستقرة مسؤولة عن الفعاليات الحيوية للمبيد حيث تنفصل عن جزيئته وترتبط بالأنزيمات كأنزيم الإستراز

المبيد	التركيب الكيميائي	الإستخدامات
د . د . ت		حشري عام
سداسي كلورو البنزين		الحشرات ، الفطريات
ديكوفول		الحشرات (السوس ، القمل ، القراد)
ميثوكسي كلور		حشري عام
بيرثان		حشري عام
د . ف . د . ت		حشري عام ولا يستخدم في المجالات الزراعية نظراً لسميته على النباتات

● جدول (١) أهم المبيدات الكلورية وتركيبها الكيميائي و إستخداماتها .

المبيد	التركيب الكيميائي	الإستخدامات
كلوردان		النمل ، الصراصير .
آلدرين		حشرات التربة ، القمل ، معالجة البذور .
دايلدرين		القوارض (فئران الحقل) .

● جدول (٢) أهم مبيدات الدايئينات الحلقية وتركيبها الكيميائي و إستخداماتها .

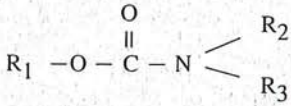
وخاصة الكولين إستراز الموجود في مركز الجهاز العصبي . ويوضح الجدول (٣) أهم أنواع المبيدات الفوسفورية ، تركيبها الكيميائي وأهم إستخداماتها .

المبيد	التركيب الكيميائي	الإستخدامات
سلفوتيب	$(C_2H_5-O)_2P(=S)-O-P(=S)(OC_2H_5)_2$	الحشرات والطحالب الضارة .
دايميفوكسى	$[(CH_3)_2N]_2P(=O)F$	حشرات المن والعث .
ثنائي كلورفوس	$(CH_3O)_2POCH=CCl_2$ (O)	للذباب والبعوض .
ثلاثي كلورفون	$(CH_3O)_2PCH(OH)CCl_3$ (O)	حشرات أوراق النبات ، طُعم السكر الجاف للذباب .
بروبيتامفوس	$CH_3O-P(=O)(C_2H_5NH)-OC(CH_3)=CHCOCH(CH_3)_2$	حشرات المنازل كالذباب والصراصير ، حشرات القطن .
ميناسيستوكس S	$(CH_3O)_2P(=O)-SCH(CH_3)CH_2SC_2H_5$ (O)	معالجة التربة وبذور نباتات الزينة والمحاصيل الخام .
تيربيوفوس	$(C_2H_5O)_2P(=S)SCH_2SC(CH_3)_3$	القضاء على ديدان جذور الذرة ، معالجة التربة .
مالاثيون	$(CH_3O)_2P(=S)SCH(CH_2COC_2H_5)COC_2H_5$ (O)	حشرات المنازل ، الحدائق المنزلية ، الفواكه ، الخضار .
فينثيون	$(CH_3O)_2P(=S)O-C_6H_3(CH_3)-SCH_3$	يرقات البعوض ، حشرات الطيور .
دايازينون	$(CH_3)_2CH-C_4H_2N_2-OP(=S)(OC_2H_5)_2$ (CH3 على الحلقة)	التربة والحشرات الزراعية .
ميثاميدوفوس	$CH_3O-P(=O)(CH_3S)-NH_2$	حشرات القطن ، البطاطا ، الخضار .

● جدول (٣) أهم المبيدات الفسفورية وتركيبها الكيميائي وأهم إستخداماتها .

● الكاربامات

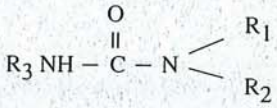
تأتي مبيدات الكاربامات في المرتبة الثالثة ـ بعد المركبات الكلورية والفوسفورية ـ من المبيدات الحشرية العضوية الصنعية وهي ذات صيغة كيميائية :



حيث تمثل R_1 ، R_2 ، R_3 فينيل أو نفتيل ، مجموعة ميثيل ، هيدروجين أو ميثيل على التوالي ، وتستخدم مبيدات الكاربامات على نطاق واسع لحشرات التربة والمحاصيل والفاكهة . ويوضح الجدول (٤) أهم أنواع مبيدات الكاربامات وتركيبها الكيميائي وأهم استخداماتها .

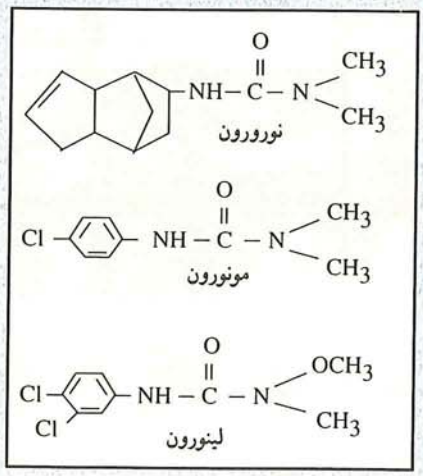
● اليوريا

تعد مبيدات اليوريا من أهم المبيدات العشبية ، والصيغة الكيميائية العامة لها هي :



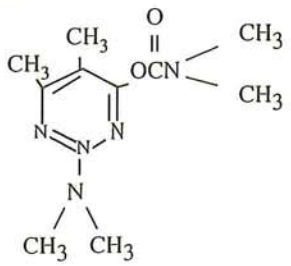
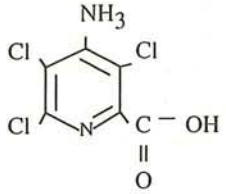
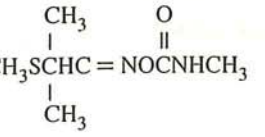
حيث تمثل R_1 ، R_2 ، R_3 ألكيل أو الكوكسيد ، الكيل، أريل أو حلقات غير متجانسة على التوالي .

ويوضح الشكل التالي أهم مبيدات اليوريا المستخدمة كمبيدات أعشاب .



● ثنائي نترو الفينول

يعد ملح البوتاسيوم لـ ٤ ، ٦ ـ ثنائي نترو ـ ٢ ـ ميثيل الفينول أول مبيد حشري صنعي ، وقد تم تحضيره واستخدامه عام ١٨٩٢ . وتستخدم مبيدات ثنائي نترو الفينول بصفة أساس كمبيدات حشرية

المبيد	التركيب الكيميائي	الإستخدامات
بريميكارب		حشري عام
بيكلورام		الأعشاب
آلديكارب		الحشرات ، الديدان الطفيلية ، معالجة البذور والتربة .

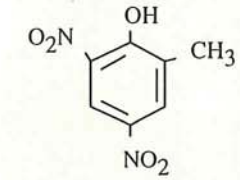
● جدول (٤) أهم المبيدات الكارباماتية وتركيبها الكيميائي وأهم إستخداماتها .

وعشبية وفطرية . ومن أهم هذه المبيدات نوعان هما : ـ

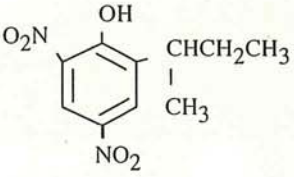
* أورثو ـ ثنائي نترو الكريزول ويستخدم للقضاء على الحشرات والأعشاب الضارة .

* دينوسيب ويستخدم لمكافحة حشرات الفاكهة .

ويوضح الشكل التالي التركيب الكيميائي لهذين المركبين .



أورثو ـ ثنائي نترو الكريزول



دينو سيب

● عضوية متنوعة

تستخدم مبيدات المركبات العضوية المتنوعة في القضاء على الحشرات والقوارض والفطريات . كما أنها تستخدم في معالجة البذور ويوضح الجدول (٥) أهم أنواع مبيدات هذه المجموعة وتركيبها وأهم إستخداماتها .

مستحضرات المبيدات

تأتي المبيدات بأنواعها المختلفة في صورة مستحضرات تتباين فيما بينها من حيث التركيب وطريقة الاستعمال. ويمكن تصنيف مستحضرات المبيدات إلى ثلاثة مجموعات أساس هي : ـ

● جافة

تشتمل مستحضرات المبيدات الجافة على أربعة أنواع هي : ـ

* **بودرة :** وهي مسحوق يحتوى على نسبة منخفضة من المادة الفعَّالة (١٪ إلى ١٠٪) ، وتحضر بطحن المبيد الصلب مع مادة حاملة مثل بودرة التالك ، الكبريت ، أكاسيد السيليكون ، الكلس ، المساحيق العضوية .. وغيرها . وتستعمل مبيدات البودرة تعفيراً بالعفارات الأرضية أو بالطائرات ، وتتميز بسهولة نقلها وعدم تسببها في حدوث حرائق أثناء استخدامها.

* **مساحيق مركزة :** وهي مساحيق جافة تتراوح نسبة المادة الفعَّالة فيها ما بين ١٠٪ إلى ٥٠٪ ، وتستخدم إما بتخفيفها بمادة مخففة وترش على النباتات ، وإما بخلطها مع الأسمدة ووضعها في التربة.

* **مساحيق مشتتة :** وتتكون من المواد الفعَّالة (١٥٪ إلى ٩٥٪) مضافاً إليها مادة حاملة مثل مسحوق الأتابيولغيت وهي مادة لها خاصية التعلق (Suspended Material) ، إضافة إلى ١ ـ ٢٪ مادة نشطة سطحياً لزيادة تعلق وترطيب المادة الحاملة.

* **محبحبات :** وتحتوي على نسبة من المادة الفعَّالة تتراوح من ١٪ إلى ٢٥٪ مضافاً إليها مادة حاملة مثل الصلصال الماص أومعدن البنتونيت (Bentonite Mineral) أو حبيبات ناعمة من مواد عضوية ، وتستعمل المبيدات المحبحبة إما بوضعها في التربة أو بنثرها فوق النباتات.

● سائلة

تقسم مستحضرات المبيدات السائلة إلى أربعة أنواع هي : ـ

* **مستحلبات :** وتتكون من مادة فعَّالة (١٥٪ إلى ٥٠٪) مذابة في مذيبات عطرية أو أليفاتية غير قابلة للامتزاج بالماء مثل الكيروسين والزايلين وخلات الأميل ، مضافاً إليها كمية قليلة من مادة نشطة سطحياً لتنشيط الاستحلاب وانتشار المادة الفعَّالة في المذيب.

وتستعمل المبيدات المستحلبة بكثرة لكفاءتها الاحيائية العالية ولالتصاقها بالنباتات بدرجة كبيرة مما يقلل من إمكانية فقد المذيب.

* **مركزات مائية :** وهي محاليل لمادة فعالَّة مذابة في الماء بنسبة مرتفعة وتستعمل رشاً على النباتات.

* **محاليل زيتية :** وهي محاليل مخففة (١٪ إلى ٥٪) لمبيدات مذابة في مذيب أليفاتي مثل الكيروسين ، وتستعمل ـ رشاً كرذاذ ـ لمقاومة الحشرات المنزلية كالذباب والبعوض.

* **مركزات زيتية :** وهي محاليل لمبيدات عالية التركيز (١٠٪ إلى ٥٠٪) مذابة في مذيب ملائم وتستخدم في مقاومة الآفات المنزلية وبعض الأغراض الحقلية الأخرى.

● مستحضرات أخرى

تصنف المستحضرات الأخرى للمبيدات إلى نوعين وهما : ـ

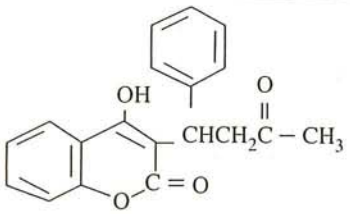
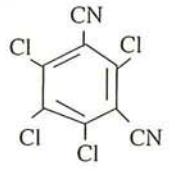
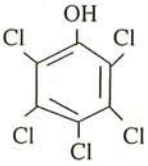
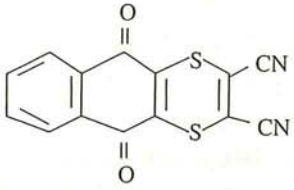
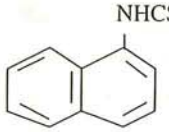
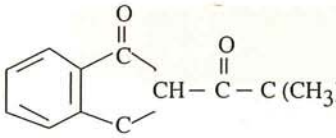
* **طعوم سامة :** وتتكون من مبيد فعَّال يتم خلطه مع مادة غذائية تعمل على جذب الآفة المراد مكافحتها.

* **مدخنات :** وهي مبيدات تنتشر في صورة غازات لتقتل الآفات عند استنشاقها أو امتصاصها لها ، وتستخدم بصفة أساس في مكافحة النيماتودا و بعض الأمراض النباتية إلا إنها عالية السمية للحيوانات

وقابلة للاشتعال لذا يجب اتخاذ الاحتياطات اللازمة عند التعامل معها أو استخدامها.

الآثار البيئية للمبيدات

بقدر ما تلعب المبيدات دور هاماً في رفاهية الإنسان إذ إنها تحمي محاصيله وحيواناته من الأمراض والأوبئة ، إلا إنها تسبب له العديد من المشكلات عند تصنيعها أو استعمالها ، ومن أهم هذه المشكلات التسممات المختلفة ، أمراض الكبد ، التأثيرات العصبية ، السرطان .. وغيرها من التأثيرات الضارة الأخرى .

المبيد	التركيب الكيميائي	الإستخدامات
ثيرام	$(CH_3)_2N-\overset{\overset{S}{\|\|}}{C}-S-S-\overset{\overset{S}{\|\|}}{C}-N(CH_3)_2$	فطريات التربة ، الفاكهة ، المحاصيل الزراعية ، النباتات .
وارفارين		القوارض .
كلوروثالونيل		الفطريات الزراعية .
ب . س . ب		الفطريات والحشائش وكمادة حافظة للخشب .
دايثيانون		فطريات أوراق وثمار وأشجار الفاكهة .
أنتو		القوارض .
بيندون		القوارض .
فنتين	$(C_6H_5)_3SnOCOCH_3$	الفطريات (أمراض البطاطا ـ تبقع أوراق قصب السكر) .

● جدول (٥) أهم المبيدات العضوية المتنوعة وتركيبها الكيميائي وأهم إستخداماتها .

وتؤدي زيادة تركيز المبيدات في أنسجة النباتات النجيلية وفي المحاصيل الزراعية مثل الخضروات والفاكهة إلى انتقال هذه المبيدات إلى الإنسان الذي يتغذى على هذه المنتجات الحيوانية والزراعية ، ومع استمرار الوقت يزداد تركيز المبيدات نظراً لتميزها بخاصيتي التراكم وبطء التفكك ، مؤدية إلى ظهور بعض الأمراض الخطيرة خاصة في الجهاز الهضمي للإنسان.

كما يؤدي استعمال المبيدات ـ دون رقابة شديدة عليها ـ إلى أضرار بالغة للنباتات والأشجار تؤثر على نشاطها الاحيائي مما يؤدي إلى ضعف النباتات بل وموتها .

وتؤثر المبيدات ـ خاصة المبيدات العضوية الكلورية ـ على الأسماك والطيور اللتان تتميزان بحساسية شديدة للمبيدات .

وتشير الدراسات والبحوث العلمية إلى أن تركيز مبيد ال د.د.ت بنسبة ٠,٠٥ جم/لتر يؤدي إلى موت ٩٠٪ من يرقات المحار ، كما أن مبيد الألدرين هو المتسبب في قتل ملايين الأسماك في خليج المكسيك ونهر الأمازون . إضافة إلى ذلك أثبتت الدراسات أن المبيدات تؤثر على دهون الطيور ومراكزها العصبية وعدم نمو أجنتها ، تؤثر المبيدات أيضاً على الحشرات النافعة مثل الحشرات الطفيلية والنحل.

وقد لوحظ أن رش المبيدات الكلورية العضوية على أشجار الفاكهة يؤدي إلى قتل بعض الحشرات النافعة . كما أن رش المبيدات على الأشجار والنباتات عند إزهارها يؤدي غالباً إلى موت النحل عند تغذيته على حبوب أو غبار الطلع الملوث بهذه المبيدات مؤدياً إلى نقص إنتاج عسل النحل وارتفاع ثمنه.

ولا يقف تأثير المبيدات عند هذا الحد بل يمتد إلى التربة ويلوثها ، ويرجع ذلك إما نتيجة لتساقط محاليل المبيدات عليها أثناء رشها على الأشجار والنباتات أو عند معاملتها مباشرة بالمبيدات ، ويتفكك بعض هذه المبيدات ـ بعد وصولها للتربة ـ إلى مركبات كيميائية غير ضارة بينما يبقى البعض الآخر دون تفكك ومحتفظاً بسميته مثل ال .د.د.ت والألدرين .. وغيرها.

ويتوقف بقاء المبيد في التربة على عدة عوامل من أهمها نوع المبيد ، درجة تركيزه ، نوع التربة ، درجة تهويتها .