أيـض المبيـدات

Metabolism of Pesticides

تمتلك كل الأحياء أنظمة دفاعية للتخلص من الكميات الصغيرة من المواد الغريبة التي تدخل اليها وبضمنها المبيدات الكيميائية و لاتظهر عليها أعراض السمية أو عندما يكون معدل دخول المادة السامة أسرع من معدل التخلص منها فإنها تتجمع ويصل تركيزها الى موقع التأثير (الحساس)site of action بكميات كافية لإحداث التسمم. وان احد أهم الوسائل الدفاعية في الكائن الحي هو الايض.

نقصد بالايض (جميع التحولات الكيمياوية الحيوية **Biochemical transformation** التي تحصل للمبيد داخل أنسجة الكائن الحي **in vivo**(نبات – حيوان – أحياء دقيقة) **بفعل الإنزيمات غالبا وبفعل المواد الكيمياوية نادراً** وقد يتمكن الكائن الحي إن يحول المادة السامة أما إلى مادة اقل سمية (**ايض تحطيمي**) أو مادة أكثر سمية (**ايض تنشيطي**) يؤهلها للتحول إلى مادة غير سامة وفي كلتا الحالتين فأن الكائن الحي يمكنه التخلص من المادة السامة عن طريق إما الطرح عن طريق الجهاز الابرازي (الإدرار) أو عن طريق الخزن في مواقع غير مهمة من الناحية الحيوية كالأنسجة الدهنية **Fat tissues** .

X —Enzyme→ y (ايض تحطيمي)

Toxic — مادة سامة

Non – toxic or Less toxic — غير سام اواقل سمية

X —Enzyme→ $\bar{X}$ —Enzyme→ y

Toxic — مادة سامة — ايض تنشيطي

More toxic — أكثر سمية

Non – toxic — ايض تحطيمي

يعد الميتابولزم (الأيض) من أهم عوامل تلاشي واختفاء المبيد وتأخذ عوامل تلاشي المبيد الترتيب التالي :

1-**Metabolism** (**الايض**) **الميتابولزم**

2-Leaching الغســـــل

3-Adsorption الادمصاص

4-Volatization التطـاير

5-Decomposition التحلل (التحطم)

يعد الميتابولزم من الوسائل الدفاعية المهمة جداً والموجودة في جميع الكائنات الحية للتخلص من المواد الغريبة ومن ضمنها المبيدات التي تدخل جسم الكائن الحي .

تختلف معدلات الايض والمسالك الايضية باختلاف الكائنات الحية وذلك لوجود اختلافات فسلجية ومورفولوجية وكيميائية حيوية موجودة في هذه الكائنات . مثلاً هناك اختلافات بين كيوتكل الحشرات والشمع المغلف للكيوتكل وبين الجلد في الفقريات . إي إن الحواجز الوسطية تختلف من كائن إلى أخر وان سرعة اختراق هذه الحواجز يؤثر في معدل وطريقة ايض المبيدات فكلما كانت المبيدات أسرع نفاذاً إلى داخل جسم الكائن الحي وتنتشر وتوزع وتطرح بشكل سريع فأن معدل الايض يزداد .

السلوك الأيضي في الأحياء المختلفة

1- **الإحياء بدائية النواة Procaryote**

(كالبكتريا والطحالب) توجد الأنزيمات المحللة فقط في السايتوسول Cytosol لأنها لاتحتوي على شبكة اندوبلازمية ولا على لايسوسوم Lysosome

2- **الإحياء حقيقية النواة Eucaryote**

(فطريات ، نباتات ، حيوانات) تعد الشبكة الاندوبلازمية Endoplasmic Reticulum من أهم عضيات الخلية التي تنتج الإنزيمات لتأييض المبيدات كما أن اللايسوسومات Lysosomes تحتوي على إنزيمات محللة لتأييض المبيدات كما يحتوي الـ Cytosol على عدد كبير من الأنزيمات المحللة .

3- **الحشرات Insects**

تبدأ عملية الايض في القناة الوسطى (المعدة) Midget وفي الأجسام الدهنية Fat bodies وكذلك في البشرة Epidermis . يعد الايض أقل كفاءة مقارنة باللبائن بل أبطأ .

4- **اللبائن :-**

يبدأ الايض في اللعاب Saliva كما يخضع للعصارات المعدية ثم **الكبد Liver** (يعد الكبد أهم الأجزاء المؤيضة للمبيدات كما يعد اكبر Filter للمواد الكيمياوية الغريبة (المبيدات ، الأدوية .....الخ) في الكائنات الحية العليا (الإنسان والحيوان) .

وتأتي بعد الكبد الكليتين Kidney اللتان تطرح المبيدات ونواتج أيضها التي لها القابلية على الذوبان في الماء مع الإدرار (البول) Urine .

دور الأنزيمات في عملية الأيض

ينصب دور الأنزيمات في دورين أساسيين هما:-

1- **التغيير في التركيب الجزيئي Molecular structure**

تغير الأنزيمات من التركيب الجزيئي للمبيد وهذا يؤدي إما إلى تقليل سميته أو زيادة سميته حسب نوع التفاعل وطبيعة الإنزيم المحلل .

2- **تحويل المبيدات إلى مركبات أكثر قطبية** (أكثر قابلية للذوبان في الماء) وتتم بطريقتين:-

أ- **بإضافة مجاميع قطبية Polar groups مثل OH أو COOH .**

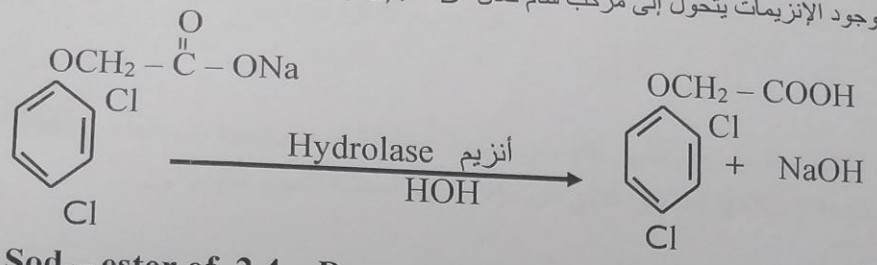
ب- **الارتباط بمركبات حيوية في أنسجة الكائن الحي والتخلص منه عن طريق الجهاز الابرازي أو عن طريق الجذور إذا كانت نباتاً .**

أهمية دراسة ميتابولزم المبيدات

يعد موضوع ايض المبيدات الكيميائية من المواضيع الأساسية للعاملين في مجال علم السموم والمختصين في مكافحة الآفات الزراعية والآفات ذات الاهمية الطبية للأسباب الآتية:

أولاً :- هناك علاقة وثيقة بين معدل وطريقة أيض المبيد في الكائن الحي والفعالية الابادية للمبيد . فهناك العديد من المبيدات تنشط داخل الكائن الحي وتسبب قتله .

مثال:- مبيد Sod. Ester of 2,4- D غير فعال خارج النبات ولكن عندما يدخل الدغل (النبات) ويحدث له تحلل مائي بوجود الإنزيمات يتحول إلى مركب سام فعال 2,4 – D يقتل الدغل .



Sod – ester of 2,4 – D
غير فعال

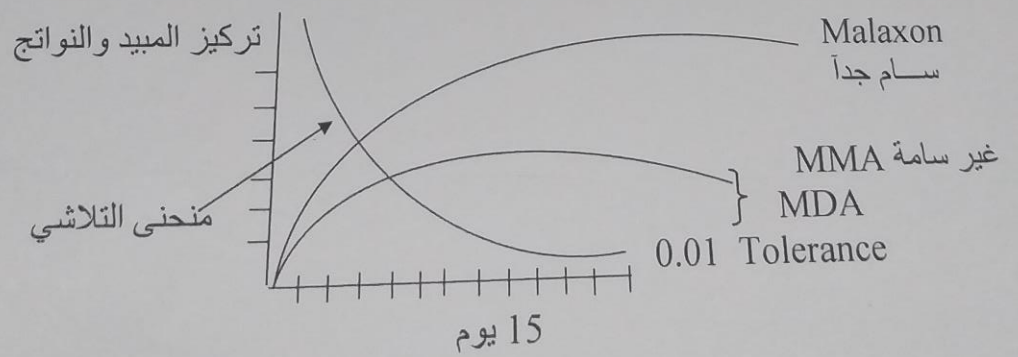
(non Toxic)
غير ســـام للدغل

2,4 – D
Toxic (فعال) ســـام

(اي يتحول داخل الدغل إلى مبيد فعال)
ويقتل الدغل

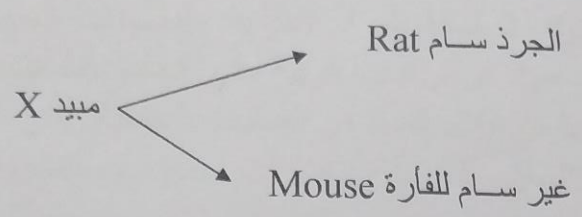
ثانياً :- هناك علاقة وثيقة بين أيض المبيد والاستخدام الأمين للحاصلات الزراعية المعاملة . إذ أن الميتابولزم يعد الأساس في تقليل البقايا الأولية للمبيد إلى البقايا النهائية Final Residues على الحاصل (كالثمار) .لهذا يجب إن نتأكد ليس فقط من تلاشي المبيد وإنما نتأكد كذلك من نواتج الأيض للمبيد لأنه قد تكون النواتج أكثر سمية من المركب الأصلي للمبيد.

(لايكتمل منحنى التلاشي دون معرفة نواتج التحلل) فمثلاً مبيد الملاثيون قد يتحطم إلى نواتج غير سامة (MMA أو MDA) أو قد يتحول إلى مركب الملا كسون الأعلى سمية بـ (50) مرة من مبيد الملاثيون .



Malathion ⟶ Malaxon ⟶ Non – Toxic
غير سامة

ثالثاً: أن اختلاف سمية المبيد لكائنين مختلفين(الانتخابية selectivity) قد يرجع بشكل رئيسي إلى معدل وطريقة الأيض في كلا الكائنيين .



في الجرذ يتحول إلى أكثر سمية

رابعا: هناك علاقة وثيقة بين أيض المبيد الكيميائي وظهور المقاومة Resistance ضد فعله من قبل الآفات المستهدفة لامتلاكها مستوى عالي من الإنزيمات المحللة للمبيد الكيميائي.

خامسا: ان معدل وطريقة الايض تعد من العوامل المحددة لمدة بقاء المبيد في التربة soil persistence خاصة الأحياء المجهرية التي تؤدي دورا حيويا في تحطيم المبيدات الكيميائية في التربة بفعل الإنزيمات التي تمتلكها التي تحطم سلاسل الكاربون وتستخدمه مصدرا غذائيا لنموها وتايضها الى ماء وثاني اوكسيد الكاربون. ولذلك فان المبيدات لكي تسجل يجب ان تكون قابلة للتحلل الحيوي Biodegradable لكي نقلل حجم التلوث البيئي بالمبيدات الكيميائية.

سادسا: ان الإلمام العلمي والعملي بايض المبيدات يساعد الباحثين والعاملين في مجال التخليق العضويorganic synthesis على استنباط مبيدات جديدة ذات مواصفات مرغوبة.

ميتابولزم المبيدات العضوية

أن المركبات العضوية كالأدوية والمواد المضافة للمواد الغذائية والصبغات الغذائية والمبيدات المستخدمة في مكافحة الآفات تعد مواد أو مركبات غريبة على الجسم لذلك تسعى الكائنات الحية المعرضة لها إلى التخلص منها من خلال العديد من العمليات الدفاعية والتي هي في أغلبها عمليات أيض (ميتابولزم) (في الإنسان ، الحيوان ، الحشرات ، النباتات ، الفطريات ، البكتريا .....الخ) .

وعمليات الأيض تشمل نوعين :-

1- **ميتابولزم تحطيمي Degradation metabolism**

أو تسمى عمليات إزالة السمية Detoxification إذ تعمل على تحويل المركبات السامة إلى مواد أقل سمية وفعالية من المركب الأصلي بعد دخولها الكائن الحي بواسطة العديد من الإنزيمات التحطيمية .

2- **ميتابولزم تنشيطي Activative metabolism**

أو تسمى عمليات تنشيط Activation إذ تعمل على تحويل المركبات السامة إلى مواد أكثر سمية وفعالية من المركب الأصلي بواسطة بعض الإنزيمات .

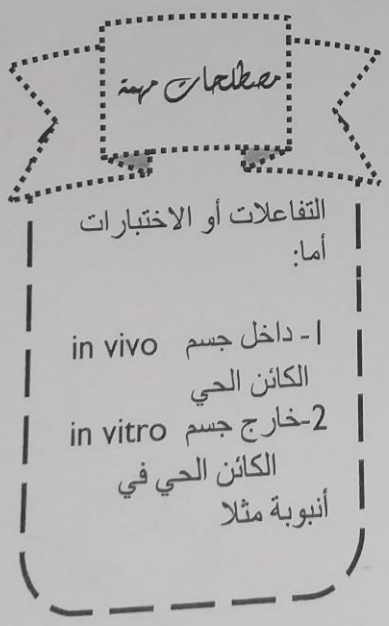
وهي تعد عملية تأهيلية لكي يتم تحويل المركب الأكثر سمية إلى مادة غير سامة أو اقل سمية يسهل طرحها .

أن كلا النوعين من الميتابولزم يعتمد على :-

أ- التركيب الكيميائي للمركب

ب-نوع الكائن الحي

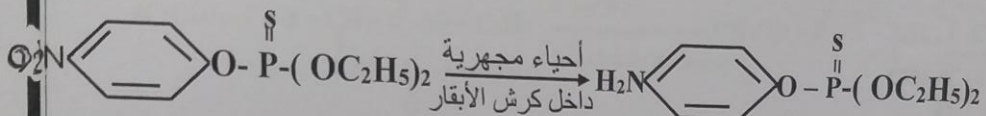
ت-طريقة المعاملة .



1- **الانزيمات المختزلة :- Reductase**

وهي إنزيمات تحطيمية للمبيد إلى مواد غير سامة وهي إنزيمات تحطيمية ضعيفة لكن كفاءة في الإحياء المجهرية والنباتات . إذ تعمل هذه الأنزيمات على اختزال المبيدات الفسفورية العضوية الحاوية على مجموعة No_2 (nitrophenyl) إلى مركبات تحتوي على مجموعة امين (NH_2) (Amine) .

$$No_2 \xrightarrow[+H]{\text{Reductase}} NH_2$$



parathion
سـام Toxic

Aminoparathion
Non – Toxic
غير سـام

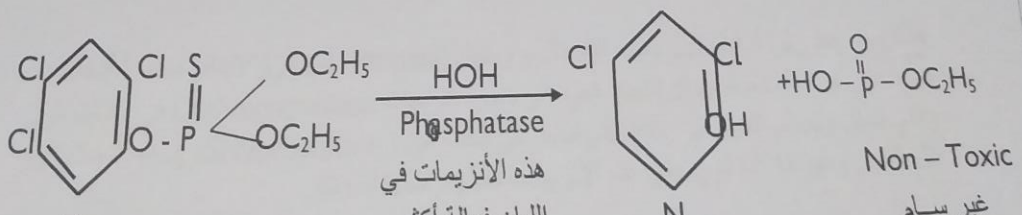
في المعادلة أعلاه توضح إن الإحياء المجهرية الموجودة في كرش الأبقار إنزيم Reductase يختزل البراثيون ويحوله إلى امينوبراثيون (غير سام) ولذلك لاتتأثر الابقار عندما تتغذى على بقايا المحاصيل الحاوية على بقايا مبيد البراثيون .

2- **أنزيمات التحلل المائي Hydrolyases**

من الأنزيمات التحطيمية المهمة تؤهل المركب للتحطيم الكامل وقد تقوم بعمليات تنشطه . هناك العديد من الأنزيمات تسميتها تختلف باختلاف المجموعة التي تهاجمها وتشمل :-

أ- أنزيمات Phosphatases :- تهاجم هذه الأنزيمات المركبات الحاوية على الأواصر (P – S – C – , P – O – C , P – O – P) وتقوم بتحليلها مائياً (في الحشرات واللبائن والنبات) .

مثال:- تحليل مبيد Chloropyrifos (الاسم التجاري دور سبان أو كلوروفت أو سيرين) إلى مركبين غير سامين :



Dursban
(chloropyrifos)

Pyridenol
non – toxic

Non – Toxic
غير سـام