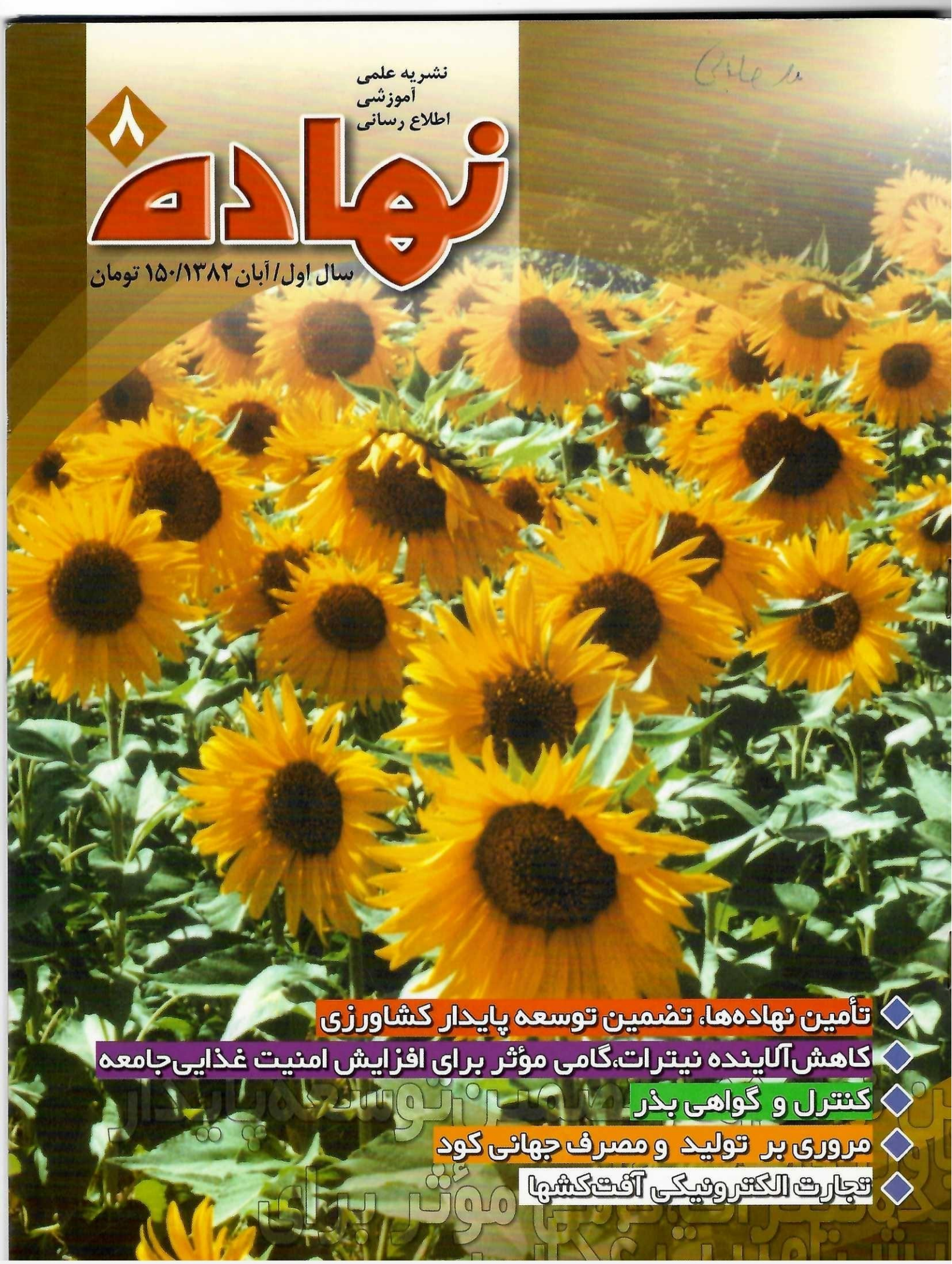
نشریه علمی
آموزشی
اطلاع رسانی

نهاده ۸

سال اول/ آبان ۱۳۸۲/ ۱۵۰ تومان



- تأمین نهاده‌ها، تضمین توسعه پایدار کشاورزی
- کاهش آلاینده نیترات، گامی مؤثر برای افزایش امنیت غذایی جامعه
- کنترل و گواهی بذر
- مروری بر تولید و مصرف جهانی کود
- تجارت الکترونیکی آفت‌کشها

پایدارکننده‌های سموم دفع آفات نباتی

محمد خصوصی-بابک سلیم‌زاده *

چکیده:
پایدارکننده‌های سموم یکی از مباحث مهم در صنعت فرمولاسیون سموم است. از آن‌جا که بسیاری از سموم به مروز زمان یا بر اثر وجود عوامل ناخالص تجزیه می‌شوند. استفاده از پایدارکننده‌ها برای جلوگیری از افت ماده مؤثر و جلوگیری از واکنشهای ناخواسته و احتمالاً برای Phyto toxicity بسیار مهم است. در مقاله ذیل سعی شده با معرفی مکانیسمهای واکنش پایدارکننده، تعدادی از آنها نیز معرفی شود.

کلمات کلیدی:
پایدارکننده‌های سموم، اپی کلروهیدرین، اکسید پروپیلن، روغن سویابین اپوکسی شده.

○ افت ماده مؤثر در سموم شیمیایی

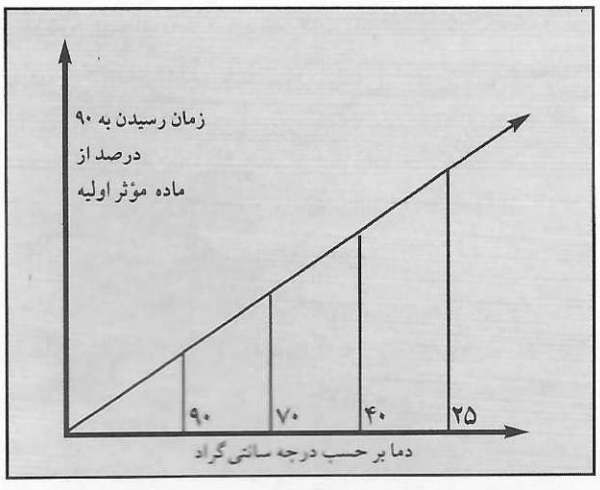
سمومی که به حالت مخلوط وجود دارند. برخی از واکنشهای شیمیایی را آغاز می‌کنند تا ازنظر ترمودینامیکی به حداقل میزان آنتالپی و حداکثر آنتروپی برسند. این مسأله عامل به‌وجودآمدن فساد در سموم و تجزیه آنها پس از گذشت زمان است. به همین علت برای این گونه مواد عمر مصرف (SHELF LIFE) تعیین می‌کنند. عمر مصرف به زمانی گفته می‌شود که بعد از آن حداقل ۹۰ درصد ماده مؤثر به صورت دست نخورده و تجزیه نشده باقی مانده باشد.

برای تعیین این زمان می‌توان از روشهای مختلفی استفاده کرد که تعدادی از آنها به عنوان روشهای تسریع شده معروفند. اساس این روشها واکنشهای تجزیه شیمیایی است که از معادله آرنیوس Arnius پیروی می‌کنند. این معادله که به صورت مشروح توضیح داده خواهد شد به صورت نمایی تابع درجه حرارت است.

○ روش تسریع شده پایداری

برای تعیین عمر مصرف (Shelf life)، ابتدا نمونه‌ای را انتخاب می‌کنند و در دماهای مختلف قرار می‌دهند تا میزان ماده مؤثر آن پس ازیک زمان مشخص ۱۰ درصد افت کند. بعد از تعیین این زمانها یک معادله خطی لگاریتمی زمان بر حسب دما به دست می‌آید که با توجه به داشتن این خط می‌توان میزان Shelf life آن ماده را در هر دمایی به دست آورد.

با توجه به تأثیر دما بر روی سینتیک واکنشهای شیمیایی، افزایش دما سرعت این فساد را بیشتر می‌کند. به طوری که افزایش ۱۰ درجه سانتی‌گراد سرعت واکنشها شیمیایی را دو برابر می‌کند. به همین علت در انجام آزمایشهای پایداری، اگر سمی، مدت ۱۴ روز در دمای ۵۴ درجه قرار گیرد، مانند این است که، مدت دو سال در انبار نگهداری شده باشد. یعنی میزان واکنشها در طی ۱۴ روز در دمای ۵۴ درجه سانتی گراد دقیقاً برابر



* دکترای کشاورزی - مهندس شیمی

دو سال نگهداری آن سم در شرایط انبار است.

○ تأثیر دما برروی افت ماده مؤثر با استفاده از فرمول آرینوس

تأثیر دما بر روی افت مادهٔ مؤثر از فرمول آرنیوس محاسبه می‌شود که به این شرح است. برای یک $A\frac{k_1}{k_2}R$ واکنش با میزان آنتالپی ΔHr میزان وابستگی ثابت تعادل به دما به وسیله معادله وانتهوف نشان داده می‌شود:

$$\frac{d(\ln k)}{dt} = \frac{\Delta Hr}{RT^2}$$

چون $K=Kc=\frac{[R]}{[A]}=\frac{k_1}{k_2}$ است می‌توانیم معادله وانتهوف را به صورت زیر بنویسم:

$$\frac{d(\ln k_1)}{dt} - \frac{d(l_n k_2)}{dt} = \frac{\Delta H_r}{RT_2}$$

نظر به این که تفاضل دو جمله دیفرانسیل $\frac{\Delta H_r}{RT_2}$ برابر شده است، می‌توان فرض کرد (بدون آن که دلیل خاصی در دست باشد) که هر جمله نیز برابر کمیتی نظیر آن باشد. بنابراین:

$$\frac{d(\ln k_1)}{dt} = \frac{E1}{RT^2} \quad و \quad \frac{d(Lnk_2)}{dt} = \frac{E_2}{RT^2}$$

و داریم: $\Delta H = E1 - E2$

یعنی اختلاف میزان انرژی در حالتهای (۱) و (۲) برابر Hr است و اگر انرژی فعالیت تابع دما نباشد. با توجه به انتگرال گیری از معادله بالا خواهیم داشت:

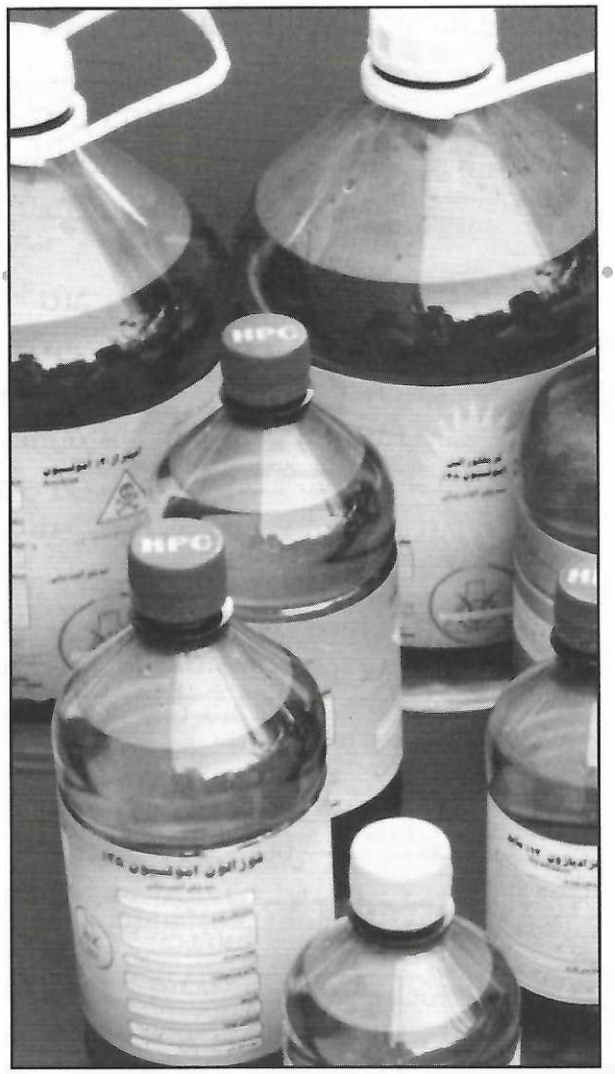
$$k = k_n\, e^{\frac{-E}{RT}}$$

که در آن K ثابت افت ماده مؤثر و Kn ضریب برخورد و R عدد ثابت و T دمای مطلق و E میزان انرژی برحسب کالری و e همان عدد نپر است.

با توجه به ثابت میزان افت ماده مؤثر خواهیم داشت:

(میزان ماده اولیه) KxA = میزان افت ماده مؤثر

هر چه میزان دمای مطلق T بیشتر باشد، میزان عددی k هم بیشتر خواهد شد، در نتیجه میزان افت ماده مؤثر نیز بیشتر



خواهد شد.

با توجه به مطالب گفته شده، مشکل افت ماده مؤثر در مورد سموم نیز با توجه به گذشت زمان و تأثیر دما وجود دارد. این مسأله به طور مشخص در بولتن FAO در مورد سم دیازینون در دمای ۲۰-۶۵ بعد از ۱۴ روز افت مادهٔ مؤثر می‌تواند تا ۱۰ درصد از ماده مؤثر اولیه را شامل شود. بنابراین هنوز باید ۹۰ درصد از ماده مؤثر باقی مانده باشد.

○ عوامل تجزیه کننده سموم

۱) معمولاً در هنگام تجزیه شیمیایی سموم ناخالصی‌هایی به وجود می‌آیند که درصدشان کم است، ولی می‌توانند باعث تجزیه سموم شوند. از موادی که باعث فساد سم می‌شوند می‌توان به آب، اسیدها (چه آلی و چه معدنی)، بازها و فنل‌ها، نمکهای معدنی و کلر اشاره کرد که پس از مراحل خنثی‌سازی یا شست‌وشو، به میزان کمی در سم تجزیه شده باقی می‌مانند و

قادرند در دراز مدت یا بر اثر گرما یا سایر عوامل، باعث افت مادهٔ مؤثر شوند.

۲) در فرمولاسیون ناخالصیهای مواد همراه مانند آب در حلال (زایلن) یا ناخالصی در امولسیفایرها یا الکل موجود در آنها و تشدید کننده‌ها یا فیلرها.

○ اثر پایدارکننده‌های سموم

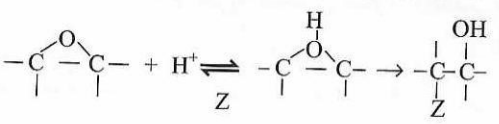
مواد پایدارکننده سموم در واقع به علت داشتن گروههای فعال می‌توانند سریع‌تر از مادهٔ مؤثر با عوامل ایجاد فساد ترکیب و در واقع فدایی شوند. آنها در واقع مانند فیوز عمل می‌کنند و خود وارد واکنش می‌شوند. از مهمترین و اصلی‌ترین گروهها می‌توان به گروههای اپوکسی (-C(O)C-) اشاره کرد، که به‌واسطه ساختمان شیمیایی خاص خود می‌تواند عوامل مهاجم را به دام اندازد (TRAP) و مانع از انجام واکنشهای جانبی عوامل مهاجم با قسمتهای مختلف ساختمان سم شود و در نهایت خواص سم فرموله شده تا مدتها حفظ شود.

○ خواص گروههای اپوکسی

اپوکسیدها ترکیباتی شامل حلقه سه‌عضوی با فرمول (-C(O)C-) هستند. اهمیت اپوکسیها در میل ترکیبی شدید آنهاست. این میل ترکیبی شاید ناشی از باز شدن ساده حلقه سه‌عضوی تحت کشش زیاد است. زوایای پیوند در این حلقه تقریباً ۶۰ درجه است که به طور قابل ملاحظه‌ای از زاویه کربن چهاروجهی نرمان ۱۰۹/۵ درجه کمتر است. بنابراین از آن‌جا که اتمها در مولکول اپوکسید نمی‌توانند حداکثر همپوشانی اربیتالی را انجام دهند، این پیوندها ضیفند. اپوکسیدها به راحتی با مواد مختلف وارد واکنش می‌شوند و تحت اثر بازها و اسیدها قرار می‌گیرند.

○ واکنشهای مهم اپوکسیدها

۱) واکنشهای اسیدی اپوکسیدها: اپوکسیدها توسط اسیدها به اپوکسید پروتونه تبدیل می‌شوند و سپس مورد حمله واکنشگرهای نوکلئوفیلی قرار می‌گیرند.



در این مورد می‌توان به مثال‌های زیر اشاره کرد:

$$H_2O + CH_2\text{-}CH_2 \xrightarrow{H^+} HOCH_2 - CH_2\,OH$$

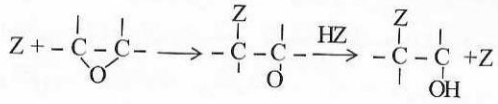
$$ROH_2O + CH_2\text{-}CH_2 \xrightarrow{H^+} ROCH_2 - CH_2\,OH$$

$$ArH_2O + CH_2\text{-}CH_2 \xrightarrow{H^+} ArCH_2 - CH_2 - CH_2OH$$

$$HX + CH_2\text{-}CH_2 \longrightarrow XCH_2 - CH_2 - CH_2OH$$

مهمترین عامل در واکنشهای اسیدی وجود پیوند کربن - اکسیژن است که به دلیل کشش زاویه حلقه سه‌عضوی ضعیف است و با پروتونه شدن ضعیف‌تر نیز می‌شود.

۲) واکنشهای بازی اپوکسیدها: اپوکسیدها در شرایط قلیایی نیز مورد حمله عوامل نوکلوئوفیلی قوی قرار می‌گیرند. در این شرایط اپوکسید و نه اپوکسید پروتونه شده، مورد حمله قرار می‌گیرد.



در این مورد می‌توان به مثال‌های زیر اشاره کرد:

$$ArO^-Na^+ + CH_2\text{-}CH_2 \longrightarrow ArOCH_2 - CH_2\,OH$$

$$RONa^+ + CH_2\text{-}CH_2 \longrightarrow ROCH_2 - CH_2\,OH$$

$$NH_3 + CH_2\text{-}CH_2 \longrightarrow H_2NCH_2 - CH_2\,OH$$

مهمترین عامل در ایجاد این دسته از واکنشهای عوامل فضایی است و عوامل الکترونی نقشی در این واکنشها ندارند.

۱) اکسید پروپیلن

خواص: اکسید پروپیلن مایعی بی‌رنگ و چگالی آن در حدود ۰/۸۳۱ است. اکسید پروپیلن در دمای ۳۴ درجه سانتی‌گراد به جوش می‌آید و در حرارت ۱۱۲- درجه سانتی‌گراد منجمد می‌شود. این ماده در آب و الکل به هر نسبتی قابل حل است.

کاربرد: در حدود ۶۰ درصد از اکسید پروپیلن تولیدی برای ساختن پولی الها (Polyols) و بقیه برای تولید پروپیلن گلیکول، پلی پروپیلن گلیکول، پلی‌اترها، دی پروپیل گلیکول کاربرد دارد. این ماده به عنوان پایدارکننده در پروپارژیت نیز به کار می‌رود.

۲) اپی کلروهیدرین

فرمول این ماده CH_2-CH(O)- CH_2CL است.

- روشهای ساخت:

اپی کلروهیدرین $\xrightarrow{\text{هیدرولیز}}$ دی کلروهیدرین گلیسرول ~~احیدکلرید~~یک + گلیسیرین

اپی کلروهیدرین $\xrightarrow{\text{اکسیداسیون}}$ کلرورآلیل

اپی کلروهیدرین $\longrightarrow$ آب + کلر + کلرورآلیل

- پیدایش: مطالعات و آزمایشهای زیادی توسط پریل چاجو (Priles -Chajew) در سال ۱۹۰۹ و پس از وی توسط وینشتاین (Winstein) و هندرسون (Henderson) و سورن (Swern) انجام گرفت. سرانجام در سال ۱۹۴۸ دلامارس (Delamarce) و پریچارد (Pritchard) موفق به تهیه اپی کلروهیدرین شدند.

- خواص: اپی کلروهیدرین مایعی بی‌رنگ و محلول در اغلب حلالهای آلی است. چگالی آن در حدود ۱/۱۸ و نقطه جوش آن در حدود ۱۱۷ درجه سانتی گراد است. این مایع در دمای ۲۵/۶- درجه سانتی گراد منجمد می‌شود.

- کاربرد: اپی کلروهیدرین به عنوان پایدارکننده سموم مانند آمیتراز به کار می‌رود. میزان اپی کلروهیدرین را می‌توان به روش شماره MTVV کتاب CIPAC اندازه گیری کرد.

۳) روغن سویای اپوکسی شده (ESO) رئوپلاست

روغن سویا نوعی روغن مایع گیاهی است که از دانه‌های نباتی سویا استحصال می‌شود. این روغن به رغم مصارف عمده‌اش در صنایع غذایی، مصارف صنعتی نیز دارد. از جمله مصارف صنعتی این روغن می‌توان به کاربرد آن به عنوان روغن سویای اپوکسید شده، که در اصطلاح به آن روغن اپوکسی نیز گفته می‌شود، اشاره کرد. روغن سویای اپوکسید شده نیز مصارف متعددی دارد که پایدار کنندگی فرمولاسیون سموم دفع آفات نباتی از آن جمله است.

CH2 COOR1
|
CH COOR2
|
CH2 COOR3

روغن سویا یک تری‌گلیسرید با فرمول کلی است. این تری‌گلیسرید حاوی پیوندهای دوگانه در آن قسمت از ساختمانش که اسید چرب R1,F2,R3 حضور دارند، است که با فرآیند اپوکسیداسیون، بخش عمده‌ای از آن به حلقه اکسیران تبدیل می‌شود.

روغن سویا حاوی ۱۵ درصد اسیدهای چرب سیر شده و ۸۵ درصد اسیدهای چرب سیر نشده است و درصد ترکیب زیر را داراست:

- اسیدهای اشباع شده:

اسید پالمیتیک	(C16)	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	٪۱۱
اسید استئاریک	(C18)	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	٪۴

- اسیدهای اشباع نشده:

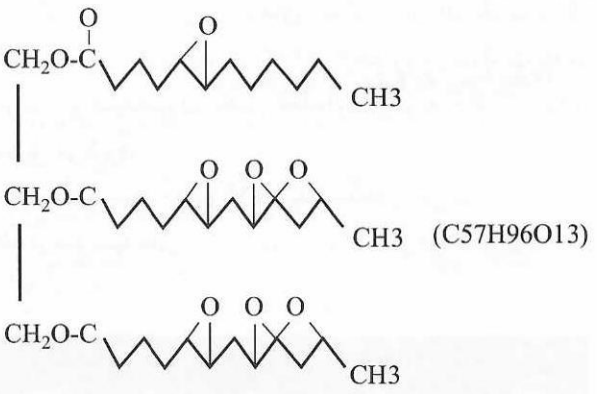
اسید مایریست اولئیک (C14): مقدار جزئی

اسید اولئیک (C18) : $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$ ٪۲۵

اسید لینولئیک (C18) $CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$ ٪۵۱

اسید لینولئیک (C18) $CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$ ٪۹

روغن حاوی چنین ترکیبی دارای ارزش یدی ۱۳۳-۱۲۴ و ارزش صابونی شدن ۱۹۵-۱۸۹ است. این روغن پس از اپوکسیداسیون حاوی پل‌های اکسیژن در محل اتصالات دوگانه می‌شود. (به شکل زیر توجه شود.)



روغن سویای اپوکسی شده

برای این که روغن سویای اپوکسیده خواص پایداری حرارتی بهتری داشته باشد، باید درصد اسیدهای چرب اشباع شده آن کم و درصد اسید لینولئیک آن زیاد باشد. روغن سویای اپوکسید مناسب باید دارای خواص زیر باشد:

- دانسیته ۰/۹۹۶ در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد؛
- نقطه جوش ۱۵۰ سانتی گراد در فشار ۰/۰۶۶ کیلوپاسکال؛
- نقطه ریزش (۱-) درجه سانتی گراد (نقطه ذوب).

- کاربرد: می‌توان به عنوان پایدارکننده در سموم دیازینون اندوسولفان و دیکلروفوس و غیره به کار برده شود.

o سرطان‌زایی ترکیبات اپوکسی

اپوکسیدها مانند الکیل هالیدها، الکیل سولفونات‌ها و ترکیبات آرپنیل یک منبع مهم کربن الکتروفیلی هستند (کربن الکتروفیلی کربنی است که می‌تواند توسط گروه زیادی از نوکلئوفیلها مورد حمله قرار گیرد). اپوکسیدهایی که از هیدروکربنها به دست می‌آیند حتی توسط قسمتهای نوکلئوفیلی ترکیب ژنتیکی DNA مورد حمله قرار می‌گیرند و باعث بروز دگرگونیهای سلولی و ایجاد تومور می‌شوند.

در مولکول DNA بازهایی وجود دارند که کار نسخه برداری ژنتیکی را انجام می‌دهند. با تغییر ماهیت باز به وسیله یک واکنش شیمیایی، برای مثال اکسایش یا الکیل دار کردن، اندازه و توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی آن تغییر می‌یابد و زوج شدن بازها در بین رشته‌ها به هم می‌خورد. این صدمه می‌تواند منجر به جهش، یعنی تغییرهایی در ترتیب بازها شود و با انجام این جهشها، سلولهای سرطانی به وجود می‌آیند. ترکیبات سرطان‌زا اثر خود را به این شیوه اعمال می‌کنند و بسیاری از آنها با واکنشهای آشنایی نظیر جانشینی هسته دوستی و با حمله به وسیله نیتروژن بازی یکی از حلقه‌های پورین یا پیریمیدین به یک سوبسترای الکترون دوست مثلاً یک اپوکسید یا یک الکیل هالید، وارد عمل می‌شوند.

منابع:

1) PRINCIPLES OF PHYSICAL CHEMISTRY SAMUEL H. MARON
CARL F. PRUTTON
2) ORGANIC CHEMISTRY MORRISUN AND BOYD
3) Pharmaccutical Chemistry Remington
۴) پتروشیمی دکتر دبیری
۵) فایل کمپانی ICI آزمایشگاه شرکت گیاه
۶) فایل کمپانی OMNICHEM آزمایشگاه شرکت گیاه
۷) فایل کمپانی AKZO-NOBEL آزمایشگاه شرکت گیاه
۸) مقاله: اپوکسیداسیون روغن سویا به عنوان پایدارکننده آفت‌کشهای نباتی (احمد نعلبندی - پروانه نوید - محبوبه شریفی)