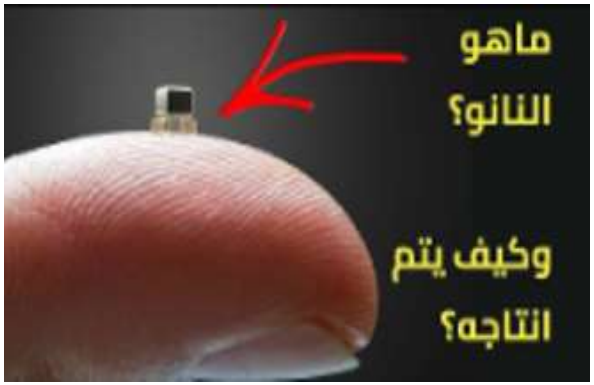
استخدامات تقنية النانو في المبيدات الزراعية



1

❖ **تعد المبيدات الزراعية بتقنية النانومتر (Nanopesticides) جيلًا جديدًا من حلول حماية المحاصيل حيث يتم تصغير حجم المادة الفعالة أو تغليفها داخل مواد نانوية الحجم (من 1 إلى 100 نانومتر) لزيادة الكفاءة وتقليل الأضرار البيئية.**

✓ **من أهم ما يميز هذه المبيدات هو تخطيها للمشكلات التي ترافق المبيدات التقليدية، والتي تتكون بشكل عام من مواد غير قابلة أو ضعيفة الذوبان في الماء، وتتطلب استخدام المذيبات العضوية لتحضير مستحضراتها التجارية. إضافة لزيادة تكاليفها ومشاكلها البيئية وتراكم الملوثات والمتبقيات في السلسة الغذائية.**

❑ **لذلك تعتبر المبيدات النانوية أحد الخيارات المحتملة لتعزيز الإنتاج الزراعي العالمي وتقليل المخلات الكيميائية.**

2

أولاً: كيفية تصنيع المبيدات النانوية

تعتمد عملية التصنيع على تحويل المبيدات التقليدية إلى جسيمات دقيقة جدًا باستخدام مواد حوامل (Nanocarriers) لتعزيز اختراقها للأنسجة النباتية.

أ- طرق الإنتاج (أساليب التصنيع):

1- الطرق الفيزيائية: التكسير الميكانيكي للمواد الفعالة إلى جزيئات نانوية (أسلوب تنازلي).

2- الطرق الكيميائية: تركيب المبيدات داخل كبسولات بوليمرية أو غير عضوية (أسلوب تصاعدي) باستخدام مواد مثل الكيتوزان والنشا.

3- الطرق الحيوية: استخدام مستخلصات النباتات أو الكائنات الدقيقة لتخليق الجسيمات النانوية.

ب- المواد الحاملة (Nanocarriers):

1- البوليمرات العضوية: كيتوزان، سليلوز، مواد طبيعية مثل شمع العسل والليسيثين.

2- المواد غير العضوية: السيليكا، أنابيب الكربون النانوية، وطين المونتوموريلونيت.

ج- تغليف المبيد (Encapsulation): يتم وضع المبيد داخل كبسولات نانوية بها ثقوب مجهرية تتيح خروج المبيد ببطء وانتظام (Slow-release)، مما يقلل الكمية المطلوبة ويزيد فترات الحماية.

3

ثانياً: كيفية استخدام المبيدات النانوية

1- طرق التطبيق:

- الرش الورقي: يتم رشها على أوراق النباتات، حيث تمتاز بقدرتها العالية على الاختراق والانتشار السريع.

- المعاملة التربية: إضافة جسيمات نانوية للتربة لتحسين امتصاص الجذور للمغذيات ومكافحة مسببات الأمراض الجذرية.

- طلاء البذور: تغليف البذور لتعزيز مقاومتها للأمراض منذ البداية.

2- الجرعات والتركيزات: يفضل كفاءتها العالية، تُستخدم بتركيزات نانوية منخفضة (ppm جزء في المليون) (مثلاً 2.5 - 100 ppm) مقارنة بالمبيدات التقليدية.

3- أوقات التطبيق: يفضل الرش في الصباح الباكر أو المساء لتجنب أشعة الشمس المباشرة والقوية، التي قد تؤثر على كفاءة الجسيمات.

4

ثالثاً: مميزات وفوائد التقنية

1- زيادة الكفاءة: تعمل بتركيزات صغيرة جداً مقارنة بالمبيدات التقليدية.

2- إفراز بطيء: توفر حماية طويلة المفعول (قد تصل لـ 3 شهور) عبر التحرر البطيء للمبيد.

3- صديقة للبيئة: تقلل من تلوث التربة والمياه نتيجة لقلة الكميات المستخدمة وسرعة تحللها البيولوجي.

4- تقليل السمية: تغليف المواد الفعالة يقلل من مخاطرها على المزارعين والمستهلكين.

تنويه: يجب التعامل مع هذه المواد بحذر وتخزينها في أماكن آمنة بعيداً عن متناول الأطفال، تماماً كالمبيدات التقليدية.

5

تصنيف المبيدات النانوية

أ- في المبيدات النانوية من النوع الأول، تُستخدم المواد النانوية مباشرةً كمواد فعالة:

تُعد المواد النانوية المعدنية الأكثر استخدامًا في هذا النوع، وتشمل المواد النانوية القائمة على الفضة (كمبيدات نانوية للبكتيريا والفطريات والحشرات)، والمواد النانوية القائمة على التيتانيوم (كمبيدات نانوية للبكتيريا والفطريات)، والمواد النانوية القائمة على النحاس (كمبيدات نانوية للفطريات والبكتيريا)، والمواد النانوية القائمة على الزنك والحديد والألومنيوم.

- ✓ بعضها من المتوقع أن يصل إلى السوق قريبًا جدًا أو موجود بالفعل في السوق (على سبيل المثال، مبيد الفضة Nu-Clo ومبيد DuPont Kocide 3000، حيث يعتبر كل من الفضة النانوية وهيدروكسيد النحاس النانوي هما المادتين الفعالتين على التوالي).

6

ب- في المبيدات النانوية من النوع الثاني، تعمل المواد النانوية كحوامل نانوية لتغليف المواد الفعالة:

في هذه المبيدات يتم إطلاق المواد الفعالة بشكل تدريجي ومتزامن في المكان والزمان والجرعة المناسبين (أي من خلال نظام إطلاق المواد النانوية).

- ✓ تتكون المواد الفعالة في هذه المبيدات النانوية بشكل رئيسي من مبيدات تقليدية، مثل الأترازين والأفيرمكتين والجليفوسات.

7

أشكال المبيدات النانوية

أولاً- المستحلبات النانوية (Nanoemulsions, Nanodispersios):

تتراوح أبعاد قطراتها بشكل عام بين 20-200 نانومتر، وتتكون من طورين مائي، وزيتي وعامل استحلاب يؤمن استقرار قطيرات الطورين حركياً وبالتالي تجانس أو تمازج الطورين بشكل مستحلب، مما يزيد من كفاءة المواد الفعالة، وبالتالي التقليل من الجرعات المستخدمة. على عكس المبيدات التقليدية التي تتصف بعدم ذوبان المواد الفعالة الداخلة في تركيبها في الماء، وبالتالي الحاجة لكميات كبيرة من المذيبات العضوية لإذابة هذه المواد، مما ينجم عنه ارتفاع تكاليف التصنيع والاستخدام والكميات المستخدمة عند تطبيق المبيد في الحقل وبالتالي زيادة تلوث البيئة.

- ✓ **مثال: المستحلب النانوي لنبات الجيرانيوم *Pelargonium graveolens* الذي يتميز بفعاليته العالية ضد عثة درنات البطاطا محققاً نسب قتل أكثر من 80% مع ثباتيه مقارنة بالمستخلص غير النانوي.**

8

ثانياً- المعلقات النانوية (Nanosuspensions, Nanodispersions):

يتم تشكيلها من نشر جزيئات المادة الفعالة بأقطار نانوية <100 نانومتر ضمن الوسط المائي، ويضاف لها مواد مساعدة على سطح المادة الفعالة تمنع التصاق جزئياتها ببعضها البعض ضمن الوسط المائي.

❖ من أهم الطرق المتبعة في تحضير المعلقات النانوية:

1- الطحن (جاف ورطب).

2- تبخير المذيب من المستحلب النانوي لتشكيل معلق نانوي في الماء.

✓ **من أمثلة المعلقات النانوية نذكر الجسيمات النانوية لكبريتات الكادميوم Cds والفضة AgNPS وأكسيد التيتانيوم Tio_2، والمستخدمة ضد دودة ورق القطن، حيث وجد ان تركيز 2400 ppm أحدث نسبة قتل تصل إلى 93، 56، 73 % على التوالي بعد 9 أيام.**

9

ثالثاً- الكبسولات النانوية Nanocapsules:

مواد فعالة تكون موجودة داخل كبسولات نانوية مصنوعة من البوليميرات الطبيعية (الجيلاتين) أو الصناعية (البولي إيثيلين جليكول PEG)، والتي تسهل نفاذية المبيد وانتشاره.

✓ **مثال: استخدام الكبسولات النانوية لزيت النيم Nano-encapsulated Neem Oil في مكافحة الكثير من الآفات الضارة: المن، الذبابة البيضاء، التربس، البق الدقيقي، حفارات الأوراق والأكاروسات الحمراء.**

10

مزايا المستحلبات و المعلقات النانوية

11

1. زيادة الفعالية البيولوجية:

أظهرت دراسة سابقة تأثير أبعاد المواد الفعالة في المستحلب النانوي المستخرج من عصارة أوراق شجرة النييم أو الأزدرخت زيادة فعالية المستحلب ضد البعوضة المنزلية الجنوبية *Culex quinquefasciatus* مع صغر أبعاد الجسيمات النانوية، حيث انخفضت قيمة الجرعة القاتلة النصفية LC_{50} من 62.8 إلى 11.7 ميكروغرام/لتر مع انخفاض أبعاد الجسيمات النانوية من 261 إلى 33 نانومتر.

2. زيادة ثباتية المبيد

تعتبر عملية تفكك المبيدات وخاصة التفكك المائي إحدى أهم المشكلات التي تقلل من نجاعة المكافحة و ساهمت تقنية النانو في زيادة ثباتية المبيد و بالتالي زيادة فعاليته مقارنة بالمبيدات التقليدية.

3. التحكم في كميات المبيدات المستخدمة و تأخير إطلاق المواد الفعالة

إن استخدام المبيدات النانوية يساهم بشكل كبير في التحكم بالكميات المستخدمة منها مقارنة بالمبيدات التقليدية، حيث يتم إطلاق المبيد بشكل أبطأ من المبيدات التقليدية مما يزيد من مدة فعالية المبيد ويخفف من وتيرة التفكك المائي و الضوئي للمبيد و بالتالي يزيد من نجاعة عملية المكافحة.

12

4. خفض السمية البيئية و النباتية

5. زيادة امتصاص المبيدات الجهازية من قبل النباتات المعاملة مقارنة بالمبيدات التقليدية

6. تقليل الضياع في المبيدات نتيجة الرشح في التربة أو الحيدان بفعل الرياح

7. تقليل التكاليف وكميات المبيدات المستخدمة وبالتالي زيادة ربحية المزارعين.

13

تصنيف الحوامل النانوية المستخدمة في تصنيع المبيدات النانوية

(Types of Pesticide Nanocarriers):

14

- كما يمكن تصنيف المواد النانوية في المبيدات حسب مصدر المادة النانوية:

➢ المواد النانوية العضوية:

يدخل في تركيبها الكربون وتقسم بدورها لمجموعتين:

1- مواد نانوية عضوية قابلة للتحلل وتشمل :

- الجسيمات الدهنية النانوية (lipid nanoparticles): مثل الدهن الفوسفوري phospholipeds، الدهون fat والشمع wax.
- البوليميرات الطبيعية: مثل جيلاتين Gelatin والكيتوزان Chitosan، والصناعية مثل حمض البوليجلوتاميك polyglutamic acid.

2- مواد نانوية عضوية غير قابلة للتحلل:

- بولي إيتيلين غليكول Polyethylene glycol.
- أنابيب الكربون النانوية Carbon nanotubes.

16

➢ المبيدات النانوية المصنعة على أساس البولميرات ومنها:

- النانوسفير Nanospheres
- النانوكبسول Nanocapsules
- النانوجل Nanogel
- المايسلس Nanomicelles
- الألياف النانوية nanofiber

➢ المبيدات النانوية المصنعة على أساس دهني :

- النانوليبوسوم (Nanoliposomes)
- الجسيمات النانوية الدهنية الصلبة (solid Lipid Nanoparticles)

➢ المعادن و أكاسيد المعادن النانوية

➢ جسيمات السيليكا النانوية

➢ المواد النانوية الطينية

➢ مواد أخرى.

15

➢ **المواد النانوية غير العضوية:**

ومن أمثلتها أكسيد الزنك النانوي ZnO NPs:

هذه الجسيمات لها خواص مضادة للبكتيريا، وقد تم تقييم مسحوق أكسيد الزنك التقليدي بالمقارنة مع المسحوق النانوي ضد تسع سلالات بكتيرية، فكانت جسيمات الزنك النانوية أكثر فعالية وكانت البكتريا موجبة الغرام أكثر حساسية من سالبة الغرام.

❑ **جسيمات الفضة النانوية:**

أصبح استخدامها كعامل مضاد للميكروبات شائعاً في ظل التقدم التكنولوجي لتقنيات الإنتاج و بالتالي يمكن استخدامها لمكافحة مسببات الأمراض المختلفة بطرق أكثر أماناً مقارنة بالمبيدات الفطرية التقليدية وقد تم اختبار جسيمات الفضة النانوية ضد الفطر الممرض *Fusarium colmorum* (Ksaprowciz et al., 2010) و مكافحة حشرات من الدفلة (Rouhani et al., 2012). كما وتمتلك جسيمات الفضة النانوية فعالية ممتازة ضد يرقات البعوض.

17

❑ **جسيمات النحاس النانوية:**

تم استخدام جسيمات النحاس النانوية في الماء منذ عام 1931 في المنج المعروف باسم Bouisol كمبيد فطري في العنب و أشجار الفاكهة.

❑ **جسيمات الكبريت النانوية:**

أظهرت إحدى الدراسات الكفاءة الإبادية لجزيئات الكبريت النانوية ضد العاملين الممرضين *Fusarum solani* و *Venturia inequalis*، وكانت الجسيات ذات الأبعاد أقل من 35 نانومتر أكثر فعالية من الجسيمات الكبيرة في تثبيط النمو الفطري، وقد تبين أن التأثير الإبادي يعود لترسب الجسيمات على جدار الخلية الفطرية وإلحاق الضرر بها.

❑ **جسيمات السيليكا النانوية:**

تم استخدلم هذه الجسيات (NanoSilica) لمكافحة الافات الحشرية والطفيليات الخارجية للحيوانات حيث تم تطبيقها على أسطح الأوراق و الساق للنباتات.

18

الأضرارالمحتملة للمبيدات النانوية

إن الاثار الإيجابية لاستخدام تقنيات النانو مفهومة بشكل جيد، بينما التأثرات الجانبية المحتملة على الأنسان والبيئة تلقى القليل من الانتباه، لذلك من الواجب تسليط الضوء على أنظمة الجسيمات النانوية وتفاعلاتها مع الإنسان والبيئة، ومستويات التراكم، وسمية متبقيات هذه المواد، و زمن تحللها.

✓ **من أهم المشكلات المرافقة لاستخدام المبيدات النانوية:**

❖ **عدم الاختيارية في السمية من اهم المشكلات التي تواجه استخدام المبيدات النانوية**

❖ **التحلل البطيء في البيئة**

❖ **سرعة تشكل السلالات المقاومة للمبيدات النانوية بشكل أسرع من التقليدية.**

19

أساليب مزج المبيدات

- إن مزج المبيدات مع بعضها البعض أو مع الأسمدة عند تحضير محاليل الرش يساعد على تحقيق ما يلي:

- **التوفير في الجهد والمال والوقت.**
- **زيادة فعالية بعض المبيدات (مبيدات الأعشاب).**

- <u>عمليات المزج تنطوي على بعض المساوئ نذكر منها:</u>

- **احتمال حدوث سمية نباتية على المزروعات المعاملة.**
- **تفكك بعض المبيدات و عدم جدوى المكافحة.**
- **تخريب أجهزة الرش.**
- **زيادة إجهاد الخلايا النباتية عند التخلص من آثار المبيدات.**

20

يجب أن نأخذ بالحسبان عند خلط المبيدات النواحي التالية:

- قابلية الخلط للمبيدات من الناحية الزراعية.
- قابلية الخلط للمبيدات من الناحية الحيوية.
- قابلية الخلط للمبيدات من الناحية الفيزيائية.
- قابلية الخلط للمبيدات من الناحية الكيميائية.

21

1- قابلية خلط المبيدات من الناحية الزراعية:

- تتوقف فعالية المكافحة بأي مبيد من المبيدات على استخدامه في الوقت المناسب وهذا يتوقف على مرحلة نمو النبات وعلى الظروف المناخية وعلى طبيعة تطور الآفة.
- يجب أن يتوافق موعد تطبيق كل مبيد يدخل في محلول الرش مع موعد تطبيقه لو استخدم لوحده.
- كما يجب أن تتوافق المبيدات المخلوطة بحجم سائل الرش المستخدم /هكتار وبنوع المبعثرات وحجم قطيرات الرش التي تلائمها.

22

2- قابلية خلط المبيدات من الناحية الفيزيائية:

- قبل المبادرة إلى خلط المبيدات يجب إجراء اختبار لتحديد قابلية الخلط الفيزيائية وعدم حدوث تجمع لجزيئات المبيدات، أو انفصال المبيدات إلى طورين مختلفين.
- ينفذ هذا الاختبار بواسطة أنبوب مدرج، وذلك بصب كمية من المبيدات تتناسب مع الجرعات التي تستخدم في الحقل، ثم يرج الأنبوب بقوة وننتظر ربع ساعة ثم 1-2 ساعة بعد الخلط، ونسجّل ملاحظاتنا فإذا حدث تجمع أو انفصال للمبيدات إلى طورين مختلفين هذا يعني عدم إمكانية الخلط فيزيائياً.

❖ بشكل عام للحصول على خلط فيزيائي جيد للمبيدات يجب أن نراعي ما يلي:

- استعمال سائل رش أقل تركيزاً، عن طريق تمديد المبيد بكمية كبيرة بالماء قبل وضعه في خزان المرش.
- استعمال ماء خالي من الكلس فكلما ارتفعت نسبة الكلس في الماء كلما قلت قابلية الخلط الفيزيائي.
- الابتعاد عن استعمال محاليل أيونية مركزة جداً مثل الاسمدة السائلة.

23

3- قابلية خلط المبيدات من الناحية الحيوية:

- قد ينجم من جراء مزج المبيدات مع بعضها البعض في محاليل الرش مركبات ثانوية ذات سمية نباتية على المزروعات المعاملة، وهذا غير مرغوب به.
- تعتبر المبيدات قابلة بيولوجياً للخلط مع بعضها إذا لم تعط سمية على النباتات المعاملة. فعندما تكون المبيدات من نفس المجموعة، فإن شروط خلطها مع بعض تكون موضحة على اللاصقة لعبوة المبيد ولا يوجد مشكلة في هذه الحالة، ولكن عندما تكون المبيدات من مجموعات مختلفة فمن المفضل الرجوع إلى الشركة المصنعة للاستفسار عن قابلية الخلط.

24

4- قابلية خلط المبيدات من الناحية الكيميائية:

- قد يحدث من جراء خلط المبيدات في محاليل الرش تفاعلات كيميائية بين جزيئات المبيدات تؤدي إلى تحلل أحد المبيدات وفقدانه لفعاليته على الآفات المستهدفة، أو تؤدي إلى تغير في مثابرة المبيدات، أو إلى تغير الاختيارية على المحصول المزروع، وبالنتيجة تكون عملية الخلط غير ممكنة.

25

العوامل التي تؤثر على قابلية خلط المبيدات مع بعضها:

1- المواد المساعدة غير القابلة للخلط:

يحظر خلط مبيدات تحوي على مواد مساعدة أيونية مع مبيدات تحوي على مواد مساعدة كاتيونية كون التفاعل الكيميائي لهذه المواد يؤدي إلى تشكل مركب غير قابل للذوبان.

2- إضافة مواد مساعدة مختلفة إلى سائل الرش:

المواد المساعدة كمانعات التجمد والمواد اللاصقة ومانعات التبخر تؤثر حكماً في الخصائص الفيزيائية والكيميائية لسائل الرش.

26

العوامل التي تؤثر على قابلية خلط المبيدات مع بعضها:

3- إضافة المواد المساعدة على البلل:

- تغيّر هذه المواد من خصائص المبيدات ومن قابليتها للمزج.

4- إضافة مواد مخصصة لزيادة فعالية المبيدات (منشطات):

- تعمل هذه المواد على إذابة الطبقة الشمعية التي تغطي أوراق النباتات، وهذا يؤثر على إمكانية مزج المبيدات كونه يؤدي إلى دخول مبيد غير مرغوب به إلى داخل النسيج النباتي وتحدث سمية نباتية.

27

حالات المزج المختلفة

- خلط المركزات الذوابة **SL** مع بعضها.
- خلط المعلقات المركزة **SC** مع بعضها.
- خلط مركزات الاستحلاب **EC** مع بعضها.
- خلط المساحيق القابلة للبلل **WP** مع بعضها.

- إن تنفيذ عمليات الخلط في الحالات الأربعة السابقة لا ينطوي على أية مشكلة إذا كانت المواد الفعالة قابلة للخلط.
- بصورة عامة ينصح بإجراء اختبار الأنبوب الزجاجي قبل إجراء الخلط .

28

5- خلط مركز الاستحلاب EC مع مسحوق قابل للبلل WP:

- تبدي عملية الخلط لهذه الأنواع من المستحضرات صعوبات كبيرة وهي غير محبذة غالباً، وذلك يعود إلى ظواهر فيزيائية – كيميائية مختلفة.

- فالمواد المساعدة لهذه المستحضرات مختلفة، كما ويحتوي مركز الاستحلاب على مذيبات عضوية مختلفة، إضافة إلى أن المواد المفرقة الموجودة في مستحضرات المساحيق القابلة للبلل أيونية، فتبدل من التوازن الكيميائي غير الأيوني للمواد المساعدة على الاستحلاب.

- كما تميل المواد الصلبة في المعلق للارتباط مع قطرات المستحلب لمركز الاستحلاب، ويبدو الخليط على شكل الحليب المخفوق.

<u>عند خلط WP مع EC لا بد من إجراء اختبار الأنبوب وينفذ هذا الاختبار وفق التالي:</u>

- صب المستحضر القابل للبلل **WP** لتحويله إلى معلق في الماء.
- إجراء الخلط.
- صب المستحضر لمركز الاستحلاب **EC** مع استمرار الخلط.

29

6- خلط المعلقات المركزة SC مع المستحلبات المركزة EC:

إذا كانت المواد الفعالة قابلة للخلط فلا مانع من ذلك، ولكن يجب التقيد أثناء الخلط بالترتيب التالي:

صب **SC** أولاً ثم إضافة **EC** .

7- خلط المعلقات المركزة SC مع المساحيق القابلة للبلل WP:

إذا كانت المواد الفعالة قابلة للخلط فلا مانع من ذلك و يجب التقيد أثناء الخلط بالترتيب التالي:

صب **WP** أولاً ثم **SC** وينصح بإجراء اختبار الأنبوب لزيادة الأمان.

30

8- خلط المركزات الذوابة SL مع مركزات الاستحلاب EC:

- إذا كانت المواد الفعالة للخلط فلا مانع من ذلك و يجب التقيد أثناء الخلط بالترتيب التالي:

يصب **SL** أولاً ثم **EC**، وينصح بإجراء اختبار الأنبوب لزيادة الأمان.

9- خلط المركزات الذوابة SL مع المساحيق القابلة للبلل WP:

- يجب التقيد عند تنفيذ الخلط إذا كانت المواد الفعالة قابلة للخلط بصب المسحوق القابل للبلل أولاً ثم إضافة المركز الذواب.

31

ينصح في حالات خلط المبيدات:

- برش محلول الرش مباشرة بعد تحضيره، وإلا فيجب الحفاظ على عملية الخلط في الخزان مستمرة حتى البدء بالرش، وإلا فسيكون هناك خطورة ترسبات في خزان المرش والأنابيب وأجهزة توزيع المبيد.

- بعد الانتهاء من الرش يفرغ الخزان بشكل كامل، ثم يغسل بالماء مباشرة، خشية وقوع أعطال في أجهزة الرش.

32