بسم الله الرحمن الرحيم

**دانشگاه تربیت مدرس**

**دانشکده کشاورزی**

**گروه حشره شناسی کشاورزی**

# بررسی خواص حشره کشی اسانس نارنگی *Citrus reticulata* Blanco , لیمو *Citrus Limon* L. و نارنج *Citrus aurantium* L. روی حشرات آفت محصولات انباری

**تدوین: مهدیه سعیدی**

**استاد راهنما: دکتر سعید محرمی پور**

**استاد مشاور: دکتر فاطمه سفید کن**

**بهمن ماه ۱۳۸۷**

**این اثر ناچیز پیشکشی است به محضر**

**آسمانی ترین انسانهای زمینی**

**پدر بزرگوارم، مادر نازنینم، خواهردوست داشتنی ام، سعیده**

**و**

**استاد گرانقدرم، دکتر سعید محرمی پور که الفبای پژوهش را به من آموخت..**

**تقدیر و سپاسگزاری**

به نام آن خدای که نام او راحت روح است و پیغام او مفتاح فتوح است و سلام او در وقت صباح، مومنان را صبوح است و ذکر او مرهم دل مجروح است و مهر او بلانشینان را کشتی نوح است. ای کریمی که بخشنده عطایی و ای حکیمی که پوشنده خطایی و ای صمدی که از ادراک خلق جدایی و ای احدی که در ذات و صفات بی همتایی و ای خالقی که راهنمایی و ای قادری که خدایی را سزایی، جان ما را صفای خود ده و دل ما را هوای خود ده و چشم ما را ضیای خود ده و ما را آن ده که آن به و مگذار ما را به که و مه. در ابتدا مراتب سپاسگزاری و امتنان بیشمار خود را نسبت به استاد راهنمای فرزانه و ارجمندم، جناب آقای دکتر سعید محرمی پور که پدرانه، دلسوزانه و خاضعانه، از جان و دل به من آموختند، اعلام می دارم. از سرکار خانم دکتر فاطمه سفیدکن، ریاست محترم بخش گیاهان دارویی موسسه تحقیقات جنگل ها و مراتع که صبورانه مشاورت این پایان نامه را پذیرفتند، تقدیر و سپاسگزاری می کنم. از جناب آقای پروفسور کریم کمالی، استاد بی چون و چرای علم و فخر گروه حشره شناسی کشاورزی دانشگاه تربیت مدرس، که افتخار شاگردی ایشان برایم باعث مباحات است، قدردانی می کنم. از جناب آقای دکتر علی اصغر طالبی، استاد ناظر و مدیر محترم گروه حشره شناسی کشاورزی که ضمن مطالعه این پایان نامه و ارائه نظرات ارزشمندشان، طی مراحل تحقیق اینجانب را از مساعدت های بی دریغ خویش بهره مند ساختند، ممنون و سپاسگزارم. بر خود لازم می دانم از جناب آقای دکتر عزیز شیخی گرجان، استاد محترم ناظر این پژوهش که زحمت مطالعه پایان نامه را تقبل نمودند و در مقطع کارشناسی نیز از محضر ارزشمند ایشان بهره های بسیار بردم، تشکر کنم. از جناب آقای دکتر یعقوب فتحی پور که همواره اینجانب را مورد الطاف خود قرار می دادند، نهایت تشکر و قدردانی را دارم. از مسئول محترم آزمایشگاه گروه حشره شناسی، جناب آقای مهندس ابوطالب موسی زاده، که دلسوزانه مرا در انجام امور پایان نامه یاری دادند، کمال تشکر وقدردانی را دارم. دکتر سیروس آقاجانزاده، ریاست محترم موسسه مرکبات کشور، لطف بسیاری در انتخاب مرکبات، در حق اینجانب نمودند، بی شک بدون مساعدت و یاری ایشان، روند این پژوهش مختل می شد.

از دوستان عزیزم، فریده عربی، اکرم تقی زاده، فهیمه رستگار، زهرا صحاف، مهرنوش نیکویی، فاطمه گنجی صفار و سمیرا فراهانی که در طول دوران تحصیل از مصاحبت با آن ها بهره بسیار بردم، تشکر می کنم.

از پدر، مادر، برادر، خواهرم و همسر نازنینش، که در طول دوران تحقیق از هیچ مساعدتی دریغ نکردند و با امید و دلگرمی ادامه راه پژوهش را برایم زیبا و زیباتر نمودند، بی نهایت سپاسگزارم و امید آن دارم که فرزند صالحی برایشان باشم. در راه پر فراز و نشیب دانش اندوزی، انسان های خردمند بیشماری بودند که بدون آن که نامی از آن ها در این صفحه سفید کوچک بگنجد، به من آموختند. پیشاپیش از این سپید دلان، پوزش می طلبم، باشد که به سبب مشغله بسیار، قصور مرا پذیرا باشند.

**بسمه نعالی**

# آیین نامهٔ چاپ پایان نامه(رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبیّن بخشی از فعالیتهای علمی-پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

مادّه ۱ در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله)ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به دفترنشرآثار آثارعلمی دانشگاه اطلاع دهد.

مادّه ۲ در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه)، عبارت ذیل را چاپ کند:

" کتاب حاضر، حاصل پایان نامهٔ **کارشناسی ارشد** نگارنده در رشته **مهندسی کشاورزی- حشره شناسی کشاورزی** است که در سال **۱۳۸۷** در **دانشکدهٔ کشاورزی دانشگاه تربیت مدرّس** به راهنمایی جناب آقای **دکترسعید محرمی پور** و مشاورهٔ **سرکار خانم دکتر فاطمه سفیدکن** از آن دفاع شده است"

مادّه ۳ به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به دفتر نشر آثار علمی دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

مادّه ٤ در صورت عدم رعایت مادّه ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

مادّه ۵ دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند، به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در مادّه ٤ را از محلّ توقیف کتابهای عرضه شدهٔ نگارنده برای فروش، تأمین نماید.

مادّه ٦ اینجانب **مهدیه سعیدی** دانشجوی رشته مهندسی کشاورزی- حشره شناسی کشاورزی، مقطع کارشناسی ارشد تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: **مهدیه سعیدی**

تاریخ و امضا:

# دستورالعمل حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش های علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه : با عنایت به سیاست های پژوهشی دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسان ها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیات علمی، دانشجویان، دانش آموختگان و دیگر همکاران طرح در مورد نتایج پژوهش های علمی که تحت عناوین پایان نامه، رساله و طرح های تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد ذیل را رعایت نمایند:

ماده ۱- حقوق مادی و معنوی پایان نامه ها، رساله های مصوب دانشگاه متعلق به دانشگاه است و هرگونه بهره برداری از آن باید با ذکر نام دانشگاه و رعایت آیین نامه ها و دستورالعمل های مصوب دانشگاه باشد.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان نامه/رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی می باید به نام دانشگاه بوده و استاد راهنما نویسنده مسئول مقاله باشند.

تبصره : در مقالاتی که پس از دانش آموختگی به صورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان نامه و رساله منتشر می شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب حاصل از نتایج پایان نامه، رساله و تمامی طرح های تحقیقاتی دانشگاه باید با مجوز کتبی صادره از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه و براساس آیین نامه های مصوب انجام شود.

ماده ٤- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه در جشنواره های ملی، منطقه ای و بین المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان نامه، راسله و تمامی طرح های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این دستورالعمل در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۱۳۸٤/٤/۲۵ در شورای پژوهشی دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب لازم الاجرا است و هرگونه تخلف از مفاد این دستورالعمل از طریق مراجع قانونی قابل پیگیری خواهد بود.

## چکیده

کاربرد وسیع حشره کش هایی با طیف وسیع سبب توسعه نژادهای حشرات مقاوم، از بین رفتن موجودات مفید، طغیان آفات ثانویه و اثرات نامطلوب زیست محیطی گردیده است. در سال های اخیر اسانس ها، به سبب خواص حشره کشی، دور کنندگی و ضد تغذیه ای توجه زیادی را در کنترل آفات به سمت خود معطوف ساخته است. در این تحقیق اثرات اسانس نارنگی، ***Citrus reticulata*** **Blanco (Rutaceae)**، لیمو ترش ***Citrus limon*** **L. (Rutaceae)** و نارنج ***Citrus aurantium*** **L. (Rutaceae)** روی حشرات کامل دو گونه آفت انباری شامل، سوسک چهار نقطه ای حبوبات ***Callosobruchus maculatus*** **(F.)(Col: Bruchidae)** و شپشه آرد ***Tribolium confusum*** **Jacquelin du val (Tenebrionidae)** در شرایط دمایی ۱±۲۵ درجه سانتیگراد و رطوبت نسبی ۵±۷۰ درصد و در تاریکی مورد بررسی قرار گرفت. اسانس ها به روش تقطیر با آب به دست آمد. براساس مقدار $LC_{50}$، سوسک چهار نقطه ای حبوبات و شپشه آرد به ترتیب به اسانس نارنج و نارنگی حساسیت بیشتری نشان دادند. سمیت تنفسی اسانس نارنج نسبت به اسانس نارنگی و لیمو از دوام بیشتری برخوردار بود. اثرات دور کنندگی اسانس ها با اولفکتومتر **RZR** سنجیده شد و نشان داد که اسانس ها به طور معنی داری سبب دور شدن حشرات می گردند. در این پژوهش اسانس نارنگی و لیمو به ترتیب بیشترین اثرات دور کنندگی را برای سوسک چهار نقطه ای حبوبات و شپشه آرد ایجاد نمودند. اثرات اسانس ها روی تفریخ تخم و لاروهای ۱، ٤ و ۸ روزه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که تخم های مسن نسبت به تخم های جوان حساسیت بیشتری به اسانس دارند. اگرچه مرگ و میر لاروها در برابر اسانس ها با افزایش سن آن ها کاهش یافت. اسانس ها به طور معنی داری بر میزان تخمریزی سوسک چهار نقطه ای حبوبات اثر گذاشتند. به طوری که در بالاترین غلظت به کار برده شده (۳۰۰۰ppm)، بالاترین میزان بازدارندگی تخمریزی سوسک چهار نقطه ای حبوبات نسبت به اسانس نارنگی ایجاد شد. آزمایشات دیسک آردی نشان داد که اسانس ها اثرات معنی داری روی شاخص های تغذیه ای شپشه آرد دارند، به طوری که اسانس نارنج و لیمو روی شاخص **FDI** موثرتر از اسانس نارنگی عمل

**نمودند. آنالیز GC-MS به ترتیب ١٦، ١٧ و ١٦ ترکیب را در اسانس نارنگی، لیمو و نارنج شناسایی نمود،که اغلب آن ها را مونوترپنوییید ها تشکیل می دهند.**

# فصل اول

# مقدمه

# (Introduction)

## ۱-۲ تاریخچه حشره کش های گیاهی

گیاهان بیش از ٤۰۰ میلیون سال قدمت دارند و در طی این مدت برای محافظت از خود در برابر آفات مکانیزم های دفاعی متعددی از جمله ترکیبات با خاصیت حشره کشی و دور کنندگی را دار ا شده اند. بدین سبب شمار زیادی از گیاهان متفاوت، محتوی ترکیبات حشره کش طبیعی هستند که برخی از آن ها مدت ها پیش توسط انسان برای مبارزه با حشرات مورد استفاده قرار گرفته و تعدادی نیز هنوز هم به طور کاملاً خالص استخراج نشده اند. اما تعداد زیادی از ترکیبات استخراج و خالص شده نیز وجود دارند که حشره کش های تماسی با ارزشی را شامل می شوند.

از لحاظ تاریخی سابقه مصرف سموم گیاهی از سایر گروه ه حشره کش های رایج به استثناء گوگرد بیشتر است. عمده مصرف این ترکیبات در گذشته بوده و امروز به جز تعداد قلیلی از این ترکیبات بقیه کاربرد چندانی ندارند. این موضوع تا حد زیادی به عوامل اقتصادی بستگی دارد، زیرا تولید این مواد نسبت به ترکیبات جدید و رایج امروزی هزینه بیشتری دارد. البته در چند سال اخیر مجدداً تحرکاتی در زمینه ساخت و استفاده از این مواد انجام شده که یکی از جوانب آن تولید و عرضه ترکیبات مصنوعی گوناگون براساس ترکیبات گیاهی بوده است. در برخی نقاط جهان نیز هنوز برخی گیاهان به منظور استحصال سم کشت می شوند. امتیاز سموم حشره کش گیاهی نسبت به سموم دیگر، طبیعی بودن و سازگاری بیشتر آن ها با محیط زیست می باشد. در نتیجه این ترکیبات اثرات سوء کمتری به طبیعت وارد می کنند. یکی دیگر از امتیازات این ترکیبات نسبت به حشره کش های سنتتیک احتمال کمتر بروز مقاومت حشرات به آن ها می باشد. دوام و پایداری کم نیز یکی از ویژگی های عمده ای است که در اکثر ترکیبات این گروه دیده می شود. تعدادی از مهمترین ترکیبات گیاهی که از گذشته تاکنون در دفع آفات به کار رفته اند، در این بخش مورد بحث و بررسی قرار می گیرد.

امروزه فرآورده های زیادی با خاصیت تنظیم کنندگی رشد حشرات، سنتز و به بازار عرضه می گردند، این امر در حالی رخ می دهد که گیاهان منابع عظیمی از این سری ترکیبات به شمار می روند، به طوری که عصاره برخی از گیاهان قادرند تغییرات قابل توجهی در فیزیولوژی حشرات ایجاد نمایند (Rao *et al.*, 1999; Randriaminahy *et al.*, 1992). گیاهان منبع غنی ترکیبات ضد هورمون جوانی می باشند، که بسیاری از این ترکیبات شناسایی و استخراج می گردند. پریکوسن یکی از ترکیبات ضد هورمون جوانی است که از عصاره یک گیاه زینتی به نام *Ageratum*

*houstonianum* Mill استخراج شده است. عصاره گونه دیگری از همین گیاه با نام علمی *Ageratum conyzoides* L. با خواص ضد هورمون جوانی (AJH) روی شپشه برنج *Sitophilus oryzae* Motschulsky بسیار موثر عمل کرده است (Lu, 1982).

Tanaka *et al*. (1985) گزارش نمودند که دو ترکیب شیمیایی Dictamine و Seselin جدا شده از گیاه *Skimmia repens* Nakai ، روی کنه دو لکه ای *Tetranychus urticae* Koch خواص شدید تخم کشی دارند. این ترکیب به سبب قرار داشتن گروه ۲ و۲- دی متیل بنزو پیران شباهت زیادی به ترکیب پریکوسن داشت.

در سال ۱۹۸۹ بیش از ۳۶ ترکیب از مشتقات ۲ و۲- دی متیل کلرومن، با فعالیت AJH از گیاهان خانواده Compositae شناسایی و استخراج شده است (Darvas, 1989). کاربرد این ترکیبات روی شته سبز هلو *Myzus persica* (Sulzer) موجب نرزایی در شته ها را فراهم آورده است به طوری که ماده ها هنگامی که در معرض این ترکیب قرار گرفتند، تولید نتاج نر نمودند.

اکدایستروئید های گیاهی، متابولیت های ثانویه ای هستند که در سلسله گیاهان پراکنش وسیعی دارند. ساختمان این ترکیبات تقریباً با اکدایستروئیدهای بندپایان که در تنظیم فرایند پوست اندازی نقش دارند، مشابه می باشد (Lafont, 1997). در حال حاضر در حدود ۲۰۰ فیتواکدایزون شناسایی شده اند که مهمترین آن ها را ۲۰- هیدروکسی اکدایزون و پلی پدین B تشکیل می دهند. نقش متابولیکی اکدایستروئیدهای گیاهی در سلسله گیاهان هنوز به روشنی شناخته نشده است. این نظریه که اکدایستروئید های گیاهی، به علت اختلال در رشد و نمو حشرات و کاهش تغذیه آن ها از گیاهان محافظت می کنند، بیشتر مورد استقبال قرار گرفته است (Slama, 1993).

عصاره برگ یا بذر درخت چریش *Azadirikhta indica* Adr-Juss از زمان های کهن، به صورت سنتی در هندوستان برای کنترل حشرات آفت مورد استفاده قرار می گرفته است. عصاره این درخت رویایی علاوه بر خواص حشره کشی اش، سبب کاهش طول عمر، تغذیه، قدرت باروری و تولید مثل در حشرات می گردد (Schmutterer, 1988)). فرمولاسیون های مختلفی از عصاره این گیاه به صورت تجاری در بازار موجود می باشد. استفاده از عصاره گیاه چریش روی حشرات، موجبات تاخیر یا ممانعت از پوست اندازی را فراهم می کند. بنابراین چنین به نظر می رسد که عصاره درخت چریش از خاصیت اکدایستروئیدی برخوردار است، زیرا از ترشح اکدایزون های طبیعی در غدد پیش قفسه سینه در برخی از حشرات با دگردیسی ناقص ممانعت به عمل می آورد. آزادیراختین موجود در عصاره چریش

با تاثیر در متابولیسم اکدایستروئیدها، از تبدیل اکدایزون به ترکیب ۲۰-هیدروکسی اکدایزون جلوگیری می کند (Smith and Mitchell. 1988). به نظر می رسد آزادیراختین نتواند در حشرات با دگردیسی کامل، روی اعمال غدد پیش قفسه سینه تاثیر گذار باشد. تحقیقات متعددی نشان داده اند که این ترکیب بر سیستم عصبی مرکزی اثر می گذارد، از این رو هنگامی که ترشح هورمون محرک غدد پیش قفسه سینه از ناحیه مغز قطع گردد، ترشح هورمون اکدایزون نیز دچار اختلال می گردد. علاوه بر این، این ترکیب، موجب کاهش غلظت هورمون جوانی در همولنف حشرات می شود (Adel and Sehnal, 2000 ).

هنگامی که لاروهای مگس *Lucilia cuprina* (Wied) به واسطه جیره غذایی خود تحت تاثیر ترکیبی از عصاره گیاه چریش قرار گیرند تمام اندام های درون ریز آن ها دچار تغییرات فرا ساختمانی خواهند شد، به طوری که تاثیر بر هسته سلول ها بسیار قابل ملاحظه خواهد بود، هم چنین تغییرات زوال در هسته نسبت به تغییرات سیستوپلاسمیک اثر محسوس تری داشته است (Meurant *et al*., 1994). علاوه بر این، عصاره گیاه چریش خواص عقیم کنندگی نیز در حشرات نشان داده است. به طوری که در این خصوص مقالات متعددی توسط محققین مختلف منتشر شده است. Tanzubil و Mc Caffery در سال ۱۹۹۰ نشان داده اند که پس از استعمال موضعی ۰/۱ تا ۰/۰۱ میکروگرم آزادیراختین بر لاروهای *Spodoptera exigua* (Hűbner)، قدرت باروری حشرات کامل ظاهر شده کاهش می یابد. هنگامی که لاروهای *S. exigua* با غلظت ppm۱۰۰۰ از روغن Suneem که ترکیب تجاری با ماده موثره آزادیراختین ۱ درصد می باشد، تیمار شدند، سبب دور کنندگی لاروهای سن ۲ و عقیم کنندگی در لاروهای سن ٤ و٥ تیمار شده گردیدند (Adel and Sehnal, 2000).

در سال ۱۹۸۸ Shimizu نشان داد که عصاره چریش می تواند موجب دژنره شدن اسپرماتوسیت ها در پروانه *Mamestera brassicae* (L.) شود. عصاره گیاه چریش یا روغن Suneem علاوه بر تغییرات فیزیولوژیک در حشرات می تواند موجب مرگ حشرات در مراحل مختلف تکاملی نیز گردد . Adel و Sehnal در سال ۲۰۰۰ گزارش نمودند که این ترکیب تلفات چشمگیری در مرحله شفیرگی *S. littoralis* ایجاد می کند. این محققین به بررسی اثرات به کار گیری مخلوط روغن Suneem و ترکیب شبه هورمون پوست اندازی RH-2485 پرداختند. خاصیت تشدید کنندگی بین این ترکیبات به صورت اثرات زیر کشندگی و عقیم کنندگی مشاهده گردید. نتایج موید این مطلب است که عموماً

روغن Suneem بیشترین تاثیر را در سنین اولیه لاروی و RH-2485، در سنین آخر لاروی موثر تر بوده است. نکته جالب ان که ترکیب این دو ترکیب در تمام مراحل لاروی اثرات یکسانی را نشان داده اند (Adel (and Sehnal, 2000.

Shin-Foon و Yu-Tong در سال ۱۹۹۳ تعدادی از گیاهان مناطق جنوب چین را که خواص ضد تغذیه ای و منع کنندگی سنتز کیتین داشتند، را شناسایی و تاثیر آن ها را بر روی شب پره الماسی مورد ارزیابی قرار دادند. عصاره کلروفومی گیاه Makina *Ajuga nipponensis* اثرات قابل ملاحظه ضد تغذیه و تنظیم کنندگی رشد در لاروهای سن ٤، نشان داد. Wilforine، آلکالوئیداستخراج شده از گیاه Hook *Tripterygium wilfordii*، اثراتی بسیار قویتر از دیمیلین را بر لاروهای سن ۳ شب پره پشت الماسی ایجاد نمودند.

گیاه .L *Artemisia annua* نیز به عنوان یک ترکیب با خاصیت تنظیم کنندگی معرفی شده است (Rao *et al*., 1999).

جلالی و همکاران در سال ۱۳۷۷، تحقیقات متعددی روی عصاره این گونه ، که از فراوانترین علف های هرز گیلان محسوب می شود، انجام داده اند. نتایج این محققین نشان داده است که هنگامی که عصاره ۱٪ و ۲٪ ، روی لاروهای سن آخر سفیده کلم به کار برده شوند، علاوه بر خواص حشره کشی، آن دسته از لاروها که وارد مرحله شفیرگی شدند، حشرات کامل ناقصی را پدید می آورند که تغییرات بارز مرفولوژیکی از خود بروز می دهند.

## ۲-۲ حشره کش های گیاهی

### ۲-۲-۱ نیکوتین (Nicotin)

نیکوتین با نام های تجاری Black Leaf, Nico Soap و No-Fid و فرمول بسته شیمیایی ( $C_{10}H_{14}N_2$)، آلکالوییدی است که از برگ های تنباکو و توتون استخراج می شود. سابقه تاریخی استفاده از نیکوتین به قرن هجدهم میلادی بر می گردد که اولین بار به عنوان حشره کش معرفی شد.

ماده خالص نیکوتین در سال ۱۸۲۸ توسط Reimanm و Posset تهیه شد و در سال ۱۹۰٤ محققانی به نام های Pictet و Rotchy آن را به طور مصنوعی تهیه نمودند. نیکوتین خالص مایعی بی رنگ و تقریباً بی بو است که در مجاورت هوا اکسیده و تیره رنگ شده و بوی نامطبوعی به خود می گیرد. نیکوتین در الکل، اترو بنزن به خوبی حل شده و با آب به سهولت مزدوج می شود (Matsumura, 1985).

در بین گونه های مختلف توتون فقط دو گونه از آن ها به نام های *Nicotina tabacum* L. و *Nicotina rustica* L. به اندازه کافی دارای نیکوتین هستند. در برگ های *N. tabacum* ۲ تا ۵ درصد و در برگ های *N. rustica* ۵ تا ۱٤ درصد نیکوتین وجود دارد. از حدود ۱۲ نوع آلکالوئید مختلف موجود در گیاه توتون، نیکوتین به تنهایی ۹۷ درصد آن ها را تشکیل می دهد. دو آلکالوئید دیگر به نام های آنابازین (Anabasin) و نورنیکوتین (Nornicotin) نیز در توتون وجود دارد که خواص حشره کشی دارند. به طور کلی ترکیبات نیکوتینی حشره کش هایی کم دوام با خواص تماسی هستند. آلکالوییدِ نیکوتین به راحتی به صورت بخار درآمده و به همین جهت در گلخانه ها به عنوان یک سم تدخینی به کار می رود. مشهورترین شکل فرمولاسیون نیکوتین، سولفات نیکوتین با نام تجاری Black Leaf 40 ® می باشد. نیکوتین از بهترین حشره کش های تماسی است که به خصوص برای مبارزه با حشرات مکنده (شته ها و زنجره ها) به کار می رود. نظر به این که اثرات سمی نیکوتین پس از مدت کوتاهی در مجاورت هوا از بین می رود می توان از آن برای مبارزه با آفات سبزی و صیفی با اطمینان کامل استفاده نمود. نیکوتین علاوه بر حشرات مکنده بر عده زیادی از حشرات دیگر نظیر لارو سخت بالپوشان و بالپولکیان نیز موثر است. این ماده در گذشته به طور وسیعی به کار می رفته است. اما امروزه مصرف ان به دلیل سمیت شدید و نیز وجود ترکیبات جدیدتر محدود شده است.

### ۲-۲-۲ نورنیکوتین (Nornicotin)

فرم L- نورنیکوتین حدود ۹۵٪ از آلکالوئیدهای موجود در گونه ای توتون به نام *Nicotiana sylvestris* Speg. Comes را تشکیل می دهد. فرم های d و dl نورنیکوتین درگیاه دیگری به نام *Duboisia hopwoodii* R. Br. که در استرالیا می روید، به مقادیر متفاوت یافت می شود. نورنیکوتین به شکل خالص مایعی بی رنگ است که نسبت به نیکوتین دارای دوام بیشتری در محیط است و وقتی در معرض هوا قرار می گیرد رنگ و بوی بدی پیدا می کند. خاصیت تدخینی آن کمتر از نیکوتین بوده اما سمیت آن برای تعدادی از حشرات بیشتر از نیکوتین است. سمیت نورنیکوتین برای انسان و جانوران خونگرم مانند نیکوتین زیاد است (Matsumura, 1985).

### ۲-۲-۳ آنابازین (Anabasin)

آنابازین با فرمول بسته شیمیایی ($C_{10}H_{14}N_2$)، بعد از نیکوتین مهمترین آلکالوئید موجود در توتون است. این ماده در واقع یکی از آنالوگ های نیکوتین بوده و از ساقه های جوان گیاهی به نام *Anabasis aphylla* L. از خانواده Chenopodiaceae که در کشورهای آسیای مرکزی و شمال آفریقا می روید، استخراج می شود. یک گونه تنباکوی وحشی به نام *Nicotana gluca* Graham در آمریکا می روید و از آن هم آنابازین استخراج می شود (Prakash and Rao, 1997). سولفات آنابازین به صورت تجاری و به عنوان یک حشره کش در روسیه به ویژه برای مبارزه با شته ها استفاده می گردد (Grudzyev *et al*., 1988). آنابازین خالص مایعی بی رنگ است که در معرض هوا بسرعت اکسیده می شود. این ترکیب در آب و حلال های آلی قابل حل است و مانند نیکوتین و نور نیکوتین خاصیت قلیایی دارد (Matsumura, 1985).

## ٤-٢-٢ روتنون (Rotenon)

روتنون با نام های تجارتی Barbasco, Derris و Timio و فرمول بسته شیمیایی ($C_{22}H_{22}O_6$)، آلکالوئیدی است که عموماً از ریشه تعدادی ازگیاهان خانواده بقولات استخراج می شود (Prakash and Rao, 1997). سابقاً از این ماده به عنوان مرگ ماهی استفاده می شده است. خواص حشره کشی این ترکیب در اواخر قرن نوزدهم مشخص شد و در سال ۱۸۹۲ ماده موثره آن توسط Geoffroy از ریشه گیاه استخراج گردید (Matsumura, 1985). ساختار شیمیایی روتنون در سال ۱۹۳۲ توسط Butenandt مشخص شد (Casida and quistad, 1988).

در جهان بیش از ٦٠ گونه گیاهی از خانواده بقولات وجود دارد که حاوی روتنون هستند، اما بیشترین مقدار این ماده در گونه های *Derris elliptica* (Wallich) Benth و *Derris malacensis* Prain که در شرق هندوستان می رویند و هم چنین *Lonchocarpus utilis* A. C. Smith و *Lonchocarpus uruca* L. که در امریکای جنوبی رویش می کنند، یافت می شود(Matsumura, 1985).

پودر ریشه گیاهان جنس *Derris* در حدود ٤ تا ٥ درصد روتنون خالص دارد. روتنون خالص به شکل بلورهای سفید رنگ بوده که در آب نا محلول است و در مجاورت هوا، نور و گرما به سرعت قدرت کشندگی خود را از دست می دهند. روتنون حشره کش تماسی و گوارشی است که برای مبارزه با حشرات جونده و مکنده به کار می رود. این ماده خاصیت کنه کشی و حلزون کشی قابل توجهی دارد (Worthing *et al*., 1983). این ترکیب برای انسان و جانوران

خونگرم سمیت زیادی دارد دز کشنده آن برای موش صحرایی از راه دهانی $LD_{50}$= 130 mg/kg و برای انسان $LD_{50}$= 0.3-0.5 mg/kg می باشد. روتنون از راه برانشی برای ماهی ها بسیار سمی است. روتنون از سموم بسیار نادری است که علاوه بر سمیت روی اعصاب، یک مهار کننده قوی متابولیکی نیز محسوب می شود. سمیت اصلی این ماده ناشی از مهار نمودن متابولیسم تنفسی و در واقع به علت ایجاد اختلال در سیستم انتقال الکترون بین NADPH و سیتوکروم b در میتوکندری ها می باشد (Matsumura, 1985).

آنزیم NADH–ubiquinon oxyreductase نقطه اثر روتنون می باشد (برخی ترکیبات مصنوعی جدید به همین صورت عمل می کنند)(Casida and quistad, 1988). به طور کلی مسمومیت ناشی از روتنون واکنشی بسیار کند است. در ابتدا باعث فلج شدن قطعات دهانی و سایر اندام های حرکتی و سپس بیهوشی و مرگ تدریجی می شود. در بسیاری موارد بعد از این که علایم حیات از بین رفت، قلب هم چنان به ضربان خود ادامه می دهد Matsumura, (1985).

## ۲-۲-۵ ریانیا (Ryania) یا ریانودین (Ryanodin)

ریانیا با فرمول بسته شیمیایی ($C_{25}H_{35}NO_9$) حشره کشی است که از گیاه *Ryania speciosa* Vahl از خانواده Flacourtiaceae استخراج می شود. فرآورده های ناخالصی از این ترکیب در سال ۱۹۲۸ توسط Nakari و Sano استخراج شد. به گفته این دانشمندان این ترکیب برای قورباغه، موش، سگ و گربه سمی است، اما بر ماهی ها اثر ندارد. در سال ۱۹٤۸ ریانودین خالص توسط Rodgers و همکارانش جداسازی شد (O' brein, 1969).

این ترکیب در مبارزه با کرم سیب استفاده شده است و از جمله ویژگی های مهم آن عدم تاثیر سوء بر کنه های مفید می باشد. هم چنین این ترکیب علاوه بر قابلیت حشره کشی، خاصیت دور کنندگی نیز دارد (Prakash and Rao, 1997). تاثیر این ترکیب به طور مستقیم بر ماهیچه ها بوده و مانع از انقباض آن ها می شود و احتمالاً این عمل را با مداخله در سنتز ATP انجام می دهد.

## ۲-۲-٦ وراتریدین (Veratridine)

وراتریدین با فرمول بسته شیمیایی ($C_{32}H_{49}NO_9$) یکی از اعضای گروه آلکالوئیدهای ceveratrum موجود در گیاهان جنس های *Sabadilla* و *Veratrum* است که امروزه استفاده تجارتی از آن محدود شده است. وراتریدین از گیاهی به *Schoenocaulon officinale* (Schltdl. Cham) Lindl از خانواده نرگسیان نیز استخراج می شود (Prakash and Rao, 1997).

آلکالوئید ceveratrum بر کانال های سدیم در سیستم عصبی تاثیر می گذارد و سمیت آن برای پستانداران بسیار است. استفاده از این ترکیب در آمریکا به سال ۱۵۰۰ میلادی بر می گردد و در فاصله سال های آخر قرن نوزدهم تا نیمه اول قرن بیستم به طور وسیع در آمریکا و اروپا استفاده می شده است.

## ۲-۲-۷ پیرترین ها (Pyrethrins)

پیرترین ها از قدیمی ترین حشره کش هایی هستند که بشر برای مبارزه با حشرات مورد استفاده قرار داده است. خاصیت حشره کشی پیرترین در سال ۱۸۰۰ میلادی در ایران کشف شد، اما مصرف آن در سال ۱۸۵۱ در تمام دنیا متداول گشت. پیر ترین ها حداقل شامل شش ترکیب حشره کش می باشند که از گل های گیاهان خانواده کاسنی (Compositae) و خصوصاً از گونه های جنس *Chrysanthemum* یا داوودی استخراج می شود. مهمترین گونه های این جنس که دارای پیرترین می باشند عبارتند از:

*Chrysanthemum coccineum* Willd. و *Chrysanthemum roseum* Web. Mohr. ,*Chrysanthemum carineum* Schovsboe ,*Chrysanthemum cinerariaefolium* Benth. Hook و گونه *Chrysanthemum cinerariaefolium* بیشترین مقدار پیرترین را دارا می باشند (Matsumura, 1985).

ساختار شیمیایی پیرترین ها در سال ۱۹٤۲ توسط Staniger و Ruzick مشخص و معرفی شد (Casida and Quistad, 1988). پیرترین ها حداقل متشکل از ٤ استر می باشند که از ترکیب دو الکل با دو اسید به وجود می آیند. دو اسید شباهت زیادی به هم داشته و هر دو دارای یک حلقه مثلثی سیکلوپروپان هستند. یکی از اسیدها دارای یک گروه کربوکسیل آزاد بوده و دیگری یک گروه کربوکسیل آزاد به علاوه یک گروه کربوکسی استر دارد. دو الکل نیز

بسیار شبیه به هم بوده و هر دو دارای یک حلقه پنج کربنی هستند که یک اکسیژن کتونی و یک عامل الکلی به آن متصل است.

## ۲-۳ اسانس ها (Essential oils)

اسانس ها ترکیبات شیمیایی پیچیده ای هستند که اغلب بیش از صد جزء در ترکیبشان وجود دارد. اغلب اسانس ها دارای یک تا چند جزء اصلی در ترکیبشان هستند که عامل اصلی طعم و بوی آن ها می باشد. اما تعداد زیادی اجزاء فرعی در اسانس وجود دارد که در تولید محصول نهایی نقش دارند.

### ۲-۳-۱ مواد شیمیایی متشکله اسانس ها

اسانس ها، دارای مصارف عمده ادویه ای، دارویی و عطر سازی هستند، اغلب از دو گروه ترکیب شیمیایی عمده تشکیل شده اند که عبارتند از : ترپن ها و فنیل پروپن ها

از بین این دو گروه، ترپن ها فراوان ترو رایج تر هستند ولی در صورت حضور فنیل پروپن ها، باید آن ها را عامل اصلی طعم و عطر دانست (نظیر انیسون، رازیانه، میخک هندی، دارچین و ریحان).

#### ۲-۳-۱-۱ ترپن ها

ترپن های اسانس ها را می توان به دو گروه فرعی تقسیم نمود : مونو ترپن ها که دارای ساختمان ۱۰ کربنی بوده و سزکویی ترپن ها که دارای ساختمان ۱۵ کربنی می باشند.

دی ترپن ها (۲۰کربنی) در اسانس بعضی گیاهان (نظیر زنجبیل) تولید می شوند ولی در اغلب موارد اهمیت چندانی ندارند. نکته مشترک موجود در ساختار کلیه این ترکیبات، حضور بلوک های ۵ کربنی است که به نام واحدهای ایزوپرن مشهورند. اغلب مونوترپن ها از دو واحد و سزکویی ترپن ها از ۳ واحد ایزوپرن تشکیل شده اند.

مونوترپن ها را می توان به سه گروه عمده تقسیم کرد که عبارتند از :

۱) غیر حلقوی: هیچ گونه ساختار حلقوی در آن ها دیده نمی شود.

۲) تک حلقه ای: یک حلقه دارند.

۳) دو حلقه ای: دارای دو حلقه می باشند.

شکل ساختمان کربنی ایزوپرن: C-C-C

تقریباً ساختار اغلب مونوترپن های غیر حلقوی بر یک ساختمان ۱۰ کربنی بنا شده است و هم چنین اساس ساختار مونوترپن های یک حلقه ای نیز یک هسته پارا – منتان می باشد. ترکیبات مونوترپنی دو حلقه ای از نظر ساختار کربنی تنوع زیادی دارند که مهمترین آن ها عبارتند از : کامفان (Camphane), پینن (Pinane), توجان (Thujane), کارن (Carane) و فنکان (Fenchane)

تغیرات بیشتر می تواند به یکی از روش های افزوده شدن (اکسیداسیون) پیوند دوگانه یا حذف آن (احیاء)، ترکیب با اکسیژن به فرم های الکلی (-OH), کتونی (O =), آلدئیدی (-CHO) و استری (-O-CO-) روی دهند.

از آنجایی که سزکویی ترپن ها، ۵ کربن بیشتر از مونوترپن ها دارند لذا تنوع شیمیایی و ساختمانی گسترده ای دارند. به طور کلی سزکویی ترپن ها در مقایسه با مونوترپن ها، از فراریت و خواص ارگانولپتیکی محدود تری برخوردار می باشند. به هر حال آن ها جزء لاینفک و ضروری اغلب اسانس ها می باشند و در رایحه آن ها اثر نافذ دارند.

### ۲-۱-۳-۲ فنیل پروپن ها

فنیل پروپن ها، بدون استثناء در ساختار خود دارای یک حلقه ٦ کربنی آروماتیک با یک زنجیره جانبی سه کربنه متصل به حلقه می باشند. زنجیره جانبی معمولا حاوی یک پیوند دوگانه است ولی وجود اکسیژن در آن پدیده ای است که فقط گاهی روی می دهد (مثلاً: سینامالدهیددر اسانس دارچین، ممکن است تا جهار عدد اکسیژن در حلقه آروماتیک جایگزین شده و سپس با ترکیب یک گروه متیل، تغییر بیشتری یافته و تولید متیل اتر نماید و یا نظیر سافرول، که یک حلقه اضافی متیل ایندوکسی تشکیل دهد).

## ۲-۳-۲ مشخصات فیزیکی اسانس

در بسیاری از موارد مزه، عطر وطعم اسانس نیز ذکر می شود تا رضایت مشاهده کننده را تامین کند. روش های ساده مختلفی وجود دارند که برای تعیین ترکیب اسانس به کار می روند. اغلب مونو و سزکویی ترپن ها دارای اشکال

فضایی معینی می باشند و حضور آن ها در گیاه به صورت مخلوطی از انواع اشکال فضایی ممکن نیست. هر ایزومر این توانایی را دارد که نور پلاریزه را منحرف کند در حالی که مخلوطی از ایزومرها با نسبت مساوی، قادر به انحراف نمودن نور پلاریزه نخواهد بود. بنابراین اسانس ها دارای فعالیت نوری هستند، این خاصیت را می توان توسط یک دستگاه پلاریمتر اندازه گیری نمود. هر اسانس دارای چرخش نوری معین و ثابتی است. فنیل پروپن ها فاقد فعالیت نوری هستند.

ضریب شکست یکی دیگر از خصوصیات فیزیکی اسانس ها است که می توان با استفاده از آن ثابت نمود که آیا اسانس مورد نظر همان اسانسی است که روی برچسب نوشته شده است یا خیر.

نور در هنگام عبور از یک مایع شکسته شده ودرجه شکست آن را می توان محاسبه نمود، ضرایب شکست اسانس ها مقدار ثابتی است که در دسته های گیاهی مختلف متعلق به یک گونه تغییر نمی کند.

در نهایت چگالی، نیز شاخص مفید دیگری می باشد. اغلب اسانس ها سبکتر از آب بوده و لذا وزن مخصوصشان کمتر از یک است (بقالیان و نقدی، ۱۳۷۹).

## ٤-۲ بیوسنتز ترکیبات سازنده اسانس ها

مواد شیمیایی که در گیاهان به مقادیر اندک ساخته می شود صرف نظر از ارزش ظاهریشان در فیزیولوژی گیاه تولید کننده، تحت عنوان متابولیت های ثانوی، شناخته می شوند. تنوع متابولیت های ثانویه که اسانس ها نیز جزو آن ها به شمار می آیند، بسیار وسیع است (Harborn, 1988; Hegnauer, 1963-1991).

ترپن ها گروه بزرگی را شامل می شوند و در مطالعه ای که اخیراً توسط (Harborne1988) انجام شده است ساختمان بیش از ۱۰۰۰ مونوترپن و احتمالاً ۳۰۰۰ نوع سزکویی ترپن شناسایی شده است. در مقابل تنوع فنیل پروپن ها محدود است و کمتر از ۵۰ نوع از آن ها شناسایی شده است با وجود تعداد و تنوع ساختاری گسترده متابولیت های ثانویه، تقریباً تمامی آن ها در یکی از سه مسیر اصلی بیوسنتزی گیاهان، یا تلفیقی از دو یا چند مسیر بیوسنتزی پدید می آیند. این مسیرها عبارتند از :استات، موالونات (براساس اسید موالونیک , شیکمات (براساس اسید شیکمیک). به طور کلی ترپن ها از مسیر موالونات تولید می شوند، در حالی که فنیل پروپن ها از مسیر شیکمیک به وجود می آیند.