

IMPLICAȚIILE PREZENȚEI TRIAZINELOR ÎN MEDIUL AMBIANT

L. GHINEA, AL. IONESCU

Triazinele sînt ierbicide utilizate pe suprafețe mari în România și în întreaga lume. Ele pot ajunge în mediu ca poluanți accidentali ai atmosferei și apelor în cursul producerii lor industriale sau ca poluanți obligatori, prin introducerea lor deliberată în sol, în scopul combaterii buruienilor.

Substanțele din această categorie au un înalt grad de activitate asupra plantelor (calitate pentru care, de altfel, sînt utilizate ca ierbicide) și — prin aceasta — ele determină, alături de rolul pozitiv fitosanitar al tuturor pesticidelor, modificări nedorite în flora spontană și chiar în culturile agricole. Efectele provocate în mediul ambiant de tratamentele triazinice trebuie cunoscute în amănunțime, analizate și explicate sub dublu aspect al cantității și calității producției obținute precum și al evoluției fitocenozelor.

În strînsă legătură cu producția vegetală și cu protecția mediului se găsesc și modificările produse activității biochimice desfășurate de microorganismele care asigură fertilitatea solului; cum solul formează substratul de pe care se declanșează fenomenul de poluare, înțelegerea mecanismelor de inactivare naturală sau artificială a triazinelor la acest nivel și înlăturarea remanenței acestora sînt deosebit de importante.

EFECTELE IERBICIDELOR TRIAZINICE ASUPRA PLANTELOR SUPERIOARE

În general se consideră că triazinele acționează asupra plantelor inhibînd fotosinteza acestora prin capacitatea de combinare a grupărilor iminice din moleculă cu receptori potriviți din clorofilă prin punți de hidrogen. În acest fel se oprește transmiterea energiei solare captată de clorofilă la acceptorul specific, care poate fi vitamina K. Se știe că aceste ierbicide blochează fotoliza apei, „reacția Hill“, și relativ recent s-a demonstrat că atrazinul împiedică oxidarea manganului bivalent la mangan trivalent, proces indispensabil acestei reacții (Ching Ning Sun și Adams, 1971).

Între gradul de inhibare al reacției Hill și activitatea ierbicidă există o bună corelație iar capacitatea de a bloca acest fenomen este legată de o serie de proprietăți chimice ale substanței (aciditatea relativă, solubilitatea în apă etc.).

Explicarea fitotoxicității acestor ierbicide prin blocarea reacției Hill datorită formării unor punți de hidrogen cu grupările carbonilice din clorofilă nu satisface însă în întregime; această reacție depinde strict de lumină în timp ce plantele sînt afectate de triazine și în absența acesteia. Astfel de efecte se observă și în țesuturile lipsite de clorofilă; ele nu sînt suprimate de administrarea glucozei și sînt specifice numai triazinelor. Aceste efecte, binecunoscute celor care lucrează în agricultură, sînt frecvente la rădăcinile buruienilor, la plantele rezistente și chiar la animale (Thompson și colab., 1969).

Triazinele au efect similar hormonilor vegetali stimulînd formarea rădăcinilor adventive sau inhibînd înfrățirea. Hogue și Warren (1967) observă, în experiențe cu tomate, că triazinele ca și alte ierbicide care blochează fotosinteza (diazinele, substituenți ureici) acționează asupra frunzelor similar cu fitohormonii.

Ebert și van Ashe (1969) demonstrează că triazinele în concentrații subletale provoacă la plante efecte stimulative și o creștere a activității unor hormoni vegetali cum ar fi acidul indolilacetic. Mărirea acțiunii acestui fitohormon a fost explicată prin reprimarea prezenței enzimei care-l inhibă (peroxidaza indolil-acetică). Acțiunea inhibitorie a triazinelor asupra sistemului peroxidazelor a fost adesea demonstrată și efectul lor asupra plantelor depinde de raportul ce se creează între acestea, cantitatea de hormoni naturali și posibilitățile metabolismului de a se menține între limitele normale. Cînd plantele produc cantități mici de hormoni naturali, raportul se deplasează în favoarea triazinelor, metabolismul este dereglat și efectul este inhibitor; lucrurile stau cu totul invers în cazul plantelor rezistente la aceste ierbicide.

Enescu și Ghinea (1973) observă la ovăz accentuatul efect inhibitor al dozelor de triazine folosite (în jurul a 100 g la hectar) în timp ce doze de 1 000 de ori mai mari (pe soluri cernoziomice) nu au influențat producția porumbului, plantă care conține mari cantități de fitohormoni. Interesul acestor rezultate constă în faptul că ele pun în evidență și alte modificări ale plantelor de ovăz, modificări ce sînt determinate de auxine (numărul de frăți, de spiculețe fertile etc.). Tot în legătură cu acest fapt stă și observarea fenomenului de grăbire cu 3—5 zile a ritmului de vegetație.

Date suplimentare obținute de Enescu și Ghinea, în experiențe similare demonstrează că în același mod se comportă și alte plante sensibile tratate cu triazine; trifoiul, în prezența triazinelor, la dozele specificate, a avut o producție de masă verde cuprinsă între 38,5—57,9% din producția martorului.

Triazinele sînt absorbite de către plante indiferent dacă acestea din urmă sînt sensibile sau rezistente la ierbicide; acesta este procesul cel mai important care duce la reducerea efectului remanent al triazinelor și la detoxificarea solului. Astfel, în experiențele lui Sikka și Davis (1966) porumbul, sorgul și costreiu au redus, prin absorbție, de două ori remanenta atrazinului în sol.

S-a observat adesea că pătrunderea pesticidelor în plante este urmată de blocarea lor în rădăcini, aceasta fiind un factor de selectivitate. În cazul triazinelor s-a constatat că la plantele rezistente fixarea radicală este foarte importantă (la porumb, bumbac, sorg, costrei, afin și molid). La grâu, ovăz, mazăre și soia, ierbicidul trece integral în partea aeriană.

Crafts și Yamaguki (1960) constată că triazinele migrează în tomate cu viteza de 100 cm pe oră ajungînd în 10 minute din rădă-

cini în sucii foliar. Viteza aceasta de migrație depășește pe cea a ionilor de fosfor și depinde de transpirația plantelor (dovada a fost făcută prin blocarea efectului ierbicidic de către o mare umiditate atmosferică). De aceea, în cazul unui metabolism normal, efectul toxic al triazinelor crește proporțional cu umiditatea solului și scade proporțional cu cea a aerului. S-a constatat, de asemenea, că stimularea absorbției radiculare cu uree sau cu ioni minerali sporește efectul fitotoxic al ierbicidelor triazinice.

DETOXIFICAREA TRIAZINELOR LA NIVELUL VEGETAȚIEI

Experiențele au arătat că există numeroase specii vegetale care au capacitatea de a transforma triazinele în compuși nefitotoxici, pe diferite căi metabolice. Astfel, Roth (1957) a constatat că simazinul injectat dispare repede din frunzele de porumb apărind în schimb hidroxidativatul acestuia (netoxic). Kauffman și colab. (1965) au găsit ulterior o a doua cale de detoxificare a triazinelor care constă în dezalchilarea lor.

Hidroliza și dezalchilarea se completează reciproc ducând la un compus care mai păstrează intact ciclul triazinic și se descompune foarte lent (amelina), metabolit care constituie principala problemă a metabolismului acestor ierbicide. Se cunoaște și o a treia cale de inactivare a triazinelor, proprie plantelor rezistente și anume cuplarea acestora cu glutatoniul și transformarea lor în substanțe polare, netoxice. Pe baza tuturor acestor cercetări s-a elaborat o ilustrație a metabolizării triazinelor redată în figura 1.

În prezent nu mai încapă îndoială că rezistența unor plante la acțiunea triazinelor se datorește, în principal, capacității lor de a le metaboliza dar valoarea diferitelor căi metabolice ca mijloc de rezistență la acțiunea acestor substanțe este deosebită (tabelul nr. 1).

Rezultă că dezalchilarea este caracteristică plantelor semisensibile, conjugarea, celor rezistente, iar hidroliza porumbului și unor cereale

Tabelul nr. 1

Detoxificarea atrazinului în plante de sensibilități diferite la acest ierbicid

Planta	Sensibilitate la atrazin	Calea de inactivare		
		Desalchilare	Hidroliză	Conjugare
Porumb	Rezistent			
— tulpina		Slabă	Slabă	Foarte intensă
— rădăcina		Slabă	Foarte intensă	Slabă
Sorg	Rezistent			
— tulpina		Medie	Absentă	Foarte intensă
— rădăcina		Medie	Absentă	Slabă
Mazăre	Semirezistentă			
— tulpina		Activă	Absentă	Slabă
— rădăcina		Activă	Absentă	Slabă
Bumbac	Semirezistent	Activă	Absentă	Slabă
Soia	Sensibilă	Medie	Absentă	Slabă
Grâu	Sensibil	Slabă	Slabă	Slabă

păioase sensibile la triazine, cum ar fi grîul, secara, raigrasul și ovăzul. O situație privilegiată prezintă porumbul care, posedînd toate sistemele de inactivare a triazinelor le hidrolizează, dezalchilizează și le conjugă, făcîndu-le inofensive.

O serie întregă de alți produși chimici de tipul compușilor fenoxi-acetici au o acțiune sinergică cu cea a triazinelor prin inhibarea gluta-tion-transferazei. Dimpotrivă, alte substanțe ca dibrom-clorpropanul, lindanul, C.D.A.A. și mai ales dexonul sînt antagonice triazinelor. De asemenea, orice tratament care micșorează pH-ul solului reduce absorbția acestor ierbicide în plante prin sporirea fixării lor pe argile și pe humus. În același sens acționează și gunoiul de grajd.

Efectul cel mai notabil al rezistenței diferențiate a plantelor la triazine îl prezintă modificarea florei de buruieni. Pe terenurile tratate se constată dispariția în timp a buruienilor sensibile la triazine (în primul rînd rapița, atît de frecventă pe terenurile agricole) iar pe locurile rămase libere în biocenoză se instalează specii rezistente cum ar fi *Digitaria sanguinalis* și *Sorghum halepense* în sudul țării și *Rubus caesius* în Cîmpia Transilvaniei (Segărceanu și colab., 1974). În Europa de vest, folosirea largă a unor grupe de ierbicide cu spectru de selectivitate apropiat triazinelor, derivați fenoxialcanoici și derivații ureici, a dus la înlocuirea cvasigenerală a buruienilor dicotiledonate cu gramineele spontane. Acest impresionant impact suferit de natură din partea omului i-a provocat acestuia grave probleme, deoarece gramineele sînt în general, mult mai greu de combătut în culturi. De aici necesitatea găsirii unor alte ierbicide (inhibitori de germinație), cu acțiune specifică antigramineică (tiolcarbamații, toluidine etc.).

În România, folosirea restrînsă a ierbicidelor nu a generat, pînă în prezent, astfel de probleme dar extinderea utilizării triazinelor și a 2,4 D, care va avea loc în ritm rapid în viitorii ani poate duce la astfel de schimbări nedorite ale florei. Triazinele, în afara posibilității lor demonstrate de a schimba spectrul floristic al vegetației spontane, afectează profund și calitatea plantelor care suferă aceste tratamente. Ionescu, Grou și colab. (1972) semnalează creșterea conținutului în azot și modificări calitative ale proteinei plantelor de diverse specii dintr-o zonă poluată accidental cu triazine. Multe alte date similare justifică opinia lui Beever și Hageman (1969) potrivit căreia dozele subletale de triazine reprezintă o cale de stimulare a formării substanțelor proteice. Printre fracțiile proteice, cele care constituie cloroplastii sînt cele dintîi modificate în sens negativ la plantele sensibile și în sens pozitiv la cele rezistente. Stirban și Vlăduțiu (1972) semnalează creșteri ale conținutului de clorofilă în soia ca urmare a tratării cu ierbicul triazinic Gesaran.

În organismele vegetale tratate cu triazine se modifică de asemenea conținutul total de carotenoizi și raportul dintre diferite fracții precum și conținutul în vitamine.

INFLUENȚA TRIAZINELOR ASUPRA MICROORGANISMELOR DIN SOL

O cercetare privind impactul triazinelor asupra mediului ambiant n-ar fi completă dacă nu s-ar referi și la acțiunea acestor substanțe asupra microorganismelor din sol. Deoarece acestea nu sînt (în cea mai mare parte) fotosintetizante, triazinele nu au o influență toxică deose-

bită asupra lor. Pe de altă parte, aceste substanțe neconstituind surse de energie accesibile microflorei nu pot contribui nici la stimularea dezvoltării ei. Efectele observate asupra numărului total de microorganisme din sol au fost deci de slabă intensitate. Dozele mari de triazine pot fi totuși toxice, cadrul nocivității lor variind de la sol la sol, în limite foarte largi : de la 300 kg la hectar (Guillemat și colab., 1960) la circa 20 kg la hectar (Hulea, Eliade și Ghinea, 1961). Inhibarea produsă depășește numai excepțional o lună de la tratare. Resturile buruienilor distruse de ierbicide ajută, furnizînd baza necesară, la refacerea microflorei.

Diferitele specii de microorganisme au o sensibilitate inegală la triazine ceea ce ridică problema unei eventuale modificări taxonomice ale microflorei care pot fi ascunse de invariabilitatea numărului total de microorganisme Ghinea (1966) studiind în dinamică microflora solurilor tratate observă că imediat după tratarea cu triazine scade în sol proporția de *Bacillaceae* în favoarea altor grupe (*Pseudomonadaceae* și *Coccaceae*). Sensibilitatea deosebită a *Bacillaceaelor* față de triazine (comparativ cu bacteriile nesporogene) a fost ulterior amplu confirmată.

Metilmercaptatriazinele se comportă în linii mari analog clorotriazinelor, în timp ce metoxitriazinele pot fi toxice, ceea ce creează probleme atât agriculturii, cît mai ales în domeniul epurării biologice a apelor reziduale unde distrug nămolul activ care mineralizează alți compuși.

Dintre grupele care compun microflora solului actinomicetele sînt printre cele mai tolerante la triazine în timp ce răspunsul populației fungice diferă foarte mult de la sol la sol (Kaiser și colab., 1970). Astfel s-a observat că triazinele reduc infecția culturilor cu *Sclerotium rolfsii*, stimulînd dezvoltarea antagoniștilor acesteia în sol și că ciupercile micorizice nu sînt, în general, inhibitate.

Deosebit de sensibile la triazine sînt algele, în calitatea lor de organisme fotosintetizatoare (Ionescu și Gavrîlă, 1972). Kaiser și colab. (1970) citează date după care atrazinul ar reduce în mod substanțial numărul algelor tericole și anume în raport de 250 : 1,5 !

Adsorbția triazinelor la suprafața particulelor de sol este un fenomen legat de prezența grupărilor NH care formează punți de H cu argilele și mai ales cu humusul. Ea are un caracter în întregime negativ determinînd mărirea dozelor de ierbicide aplicate și pricinuind deci o cheltuielă suplimentară și intensificare a procesului de poluare. Pornind de la constatarea că între conținutul solului în humus și culoarea sa există o legătură directă, Faivre (1969) a elaborat o scală de culori (ca la pH) pe baza căreia 92,5% din fermierii Statelor Unite au calculat corect doza de atrazin necesară pentru fiecare teren în parte, ceea ce a asigurat eficiență economică și protecția mediului.

Pentru înlăturarea pericolului poluării solului și a întregului cortegi pe care acest proces îl aduce cu sine (de la micșorarea catastrofală a fertilității solului la deteriorarea calității produselor) o importanță deosebită o are cunoașterea descompunerii chimice, fotochimice și biologice a triazinelor, ca și a altor pesticide de altfel. Încă din 1937 s-a arătat că prezența unei microflore active este o condiție indispensabilă a dispariției active a triazinelor din sol. S-au izolat din sol bacterii și mai ales ciuperci capabile să folosească aceste ierbicide în metabolismul lor azotat.

Proprietățile solului reglează intensitatea metabolizării triazinelor. Ghinea și colab. (1966) au arătat că inactivarea triazinelor este împie-

dicată la umidități mai mici de 10%. S-au găsit relații foarte strînse cu aerația deși se cunoaște și o slabă descompunere anaerobă. De aceea în solul tasat efectul remanent al triazinelor este mult mai îndelungat.

Harris (1967), reluînd o idee mai veche, a demonstrat și o slabă descompunere nebiologică a triazinelor la sol precum și o descompunere fotochimică determinată de razele ultraviolete; aceasta are însă o importanță cu totul minoră, așa cum au probat-o cercetările care au arătat că sterilizarea solului prelungește timpul de înjumătățire al atrazinului de la cîteva luni la 116 ani.

Microorganismele intervin indirect în detoxificarea triazinelor furnizînd radicalii liberi care, de fapt, realizează acest proces. Metabolismul de care vorbim joacă un rol important și în cazul detoxificării altor pesticide.

După Kauffman și colab. (1965) se pot imagina 3 posibilități de inactivare microbiană a triazinelor și anume: folosirea exclusivă a catenelor laterale, ruperea heterocicililor (după dezalchilare și dezaminare) și folosirea integrală a heterocicililor.

Descompunerea prin dezalchilare este preponderentă iar microorganismele cele mai active în acest fenomen sînt speciile de *Aspergillus* și *Penicillium frequentans*; pentru a se micșora efectul remanent al triazinelor este necesar, în acest context, adăugarea unui material energetic suplimentar.

Ierbicidele alchilate cu radicali diferiți, așa cum este atrazinul, se

Tabelul nr. 2

**Triazine % descompuse după 18 zile
de către diferite microorganisme**
(după Voinov Bakalivanov, 1970)

Cultura bacteriană	Atrazin	Simazin
<i>Bacillus megaterium</i>	44—70	30—58
<i>B. mesenterius</i>	36—40	10—30
<i>B. cereus</i>	58—68	40—52
<i>B. cereus var. mycoides</i>	40—52	10—48
<i>B. agglomeratus</i>	40—70	48—62
<i>B. idosus</i>	46	48
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	16—80	42—58

descompun mai repede decît cele simetric substituie, și au un potențial poluant mai redus (tabelul nr. 2).

Cunoașterea tuturor acestor mecanisme permite imaginarea unor metode agrotehnice de lucrare, amendare și îngrășare a solului care să favorizeze procesul natural de detoxificare a terenurilor și de restabilire a fertilității lor.

Substanțele triazinice, folosite în doze strict necesare și anihilate la scurt timp după ce acțiunea lor ierbicidă s-a manifestat, prin stimularea proceselor biologice din sol (într-o primă etapă) și prin alternarea culturilor, pot avea numai o acțiune redusă asupra mediului, în ansamblul său.

Pretutindeni însă acolo unde ele sînt folosite, problemele integrității microflorei solului și ale fertilității sale trebuie analizate cu grijă și cu atenție, în interesul agriculturii și al protecției mediului.

BIBLIOGRAFIE

1. BEEVERS L., HAGEMAN R. H., *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 20, 495—522, 1969.
2. CHING-NING SUN, ADAMS, J. *Agr. Food. Chem.*, 325—330, 1971.
3. CRAFTS A. S., YAMAGUKI S., *Hilgardia*, 27, 421—454, 1958.
4. EBERT E., van ASCHE CH. J., *Experientia*, 25, 758—759, 1969.
5. FAIVRE J. R., *Crops and Soils*, 22, 3, 12—14, 1969.
6. GHINEA L., *Int. Congr. Soil Sci., Transactions*, 3, 857—870, 1964.
7. GHINEA L., ELIADE GH., GHIORGHIAD V., COȘOCARIU O., *Symp. Soil Biol., Cluj*, 55—63, 1966.
8. GUILLEMAT J., CHARPENTIER M., TARDIEUX P., POCHON J., *Ann. Epiphyt.*, 2, 3, 261—298, 1960.
9. HARRIS C. J., *J. Agr. Food Chem.*, 15, 1, 157—162, 1967.
10. HOGUE E. J., WARREN G. F., *Weed Sci.*, 16, 51—54, 1967.
11. HULEA A., ELIADE GH., GHINEA L., *Probleme agricole*, 2, 57—63, 1961.
12. IONESCU AL., GAVRILĂ L., *Studii și cercetări de biologie*, 24, 1, 1972.
13. IONESCU AL., GROU E., *Revue roumaine de biologie*, nr. 4, 1971.
14. KAUFMAN D. D., KEARNEY P. C., SHEETS T. J., *J. Agr. Food Chem.*, 13, 3, 238—242, 1965.
15. KAYSER P., POCHON J., CASSINI R., *Res. Rev.*, 32, 211—233, 1970.
16. ROTH W., *C. R. Acad. Sci.*, 245, 942, 1957.
17. SIKKA H. C., DAVIS D. E., *Weeds*, 14, 289, 1966.
18. ȘTIRBAN M., VLADUȚU I., *Studii și Cercet. Biol.*, 24, 2, 129—139, 1972.
19. VOINOVA J., BAKALIVANOV D., *Med. Fak. Landbouw., Gent*, 35, 2, 839—846, 1970.

LES IMPLICATIONS DE LA PRESENCE DES TRIASINES DANS LE MILLIEU AMBIANT

R é s u m é

Les triasines sont des herbicides utilisées sur des grandes superficies en Roumanie. Elles ont un effet phytosanitaire, mais ils produisent des modifications non désirées dans la flore spontanée, dans les cultures agricoles, dans l'évolution des phytocénoses, et dans l'activité biochimique de microorganismes qui assurent la fertilité du sol.

Les triasines ont une action phytotoxique sur les plantes supérieures par le blocage de la „réaction Hill“. Les espèces végétales ont une résistance différentielle pour les triasines. Il y a des espèces qui transforment les triasines dans les substances nontoxiques pour les plantes.

Institutul de cercetări pentru cereale și plante tehnice Fundulea
Primit în redacție la 22 septembrie 1977