# IMPLICAŢIILE PREZENŢEI TRIAZINELOR ÎN MEDIUL AMBIANT

L. GHINEA, AL. IONESCU

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

Substanţele din această categorie au un înalt grad de activitate asupra plantelor (calitate pentru care, de altfel, sînt utilizate ca ierbicide) şi — prin aceasta — ele determină, alături de rolul pozitiv fitosanitar al tuturor pesticidelor, modificări nedorite în flora spontană şi chiar în culturile agricole. Efectele provocate în mediul ambiant de tratamentele triazinice trebuie cunoscute în amănunţime, analizate şi explicate sub dublu aspect al cantităţii şi calităţii producţiei obţinute precum şi al evoluţiei fitocenozelor.

În strînsă legătură cu producţia vegetală şi cu protecţia mediului se găsesc şi modificările produse activităţii biochimice desfăşurate de microorganismele care asigură fertilitatea solului ; cum solul formează substratul de pe care se declanşează fenomenul de poluare, înţelegerea mecanismelor de inactivare naturală sau artificială a triazinelor la acest nivel şi înlăturarea remanenţei acestora sînt deosebit de importante.

## EFECTELE IERBICIDELOR TRIAZINICE ASUPRA PLANTELOR SUPERIOARE

În general se consideră că triazinele acţionează asupra plantelor inhibînd fotosinteza acestora prin capacitatea de combinare a grupărilor iminice din moleculă cu receptori potriviţi din clorofilă prin punţi de hidrogen. În acest fel se opreşte transmiterea energiei solare captată de clorofilă la acceptorul specific, care poate fi vitamina K. Se ştie că aceste ierbicide blochează fotoliza apei, „reacţia Hill", şi relativ recent s-a demonstrat că atrazinul împiedică oxidarea manganului bivalent la mangan trivalent, proces indispensabil acestei reacţii (Ching Ning Sun şi Adams, 1971).

Între gradul de inhibare al reacţiei Hill şi activitatea ierbicidă există o bună corelaţie iar capacitatea de a bloca acest fenomen este legată de o serie de proprietăţi chimice ale substanţei (aciditatea relativă, solubilitatea în apă etc.).

http://cimec.ro

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

Triazinele au efect similar hormonilor vegetali stimulînd formarea rădăcinilor adventive sau inhibînd înfrăţirea. Hogue şi Waren (1967) observă, în experienţe cu tomate, că triazinele ca şi alte ierbicide care blochează fotosinteza (diazinele, substituenţi ureici) acţionează asupra frunzelor similar cu fitohormonii.

Ebert şi van Ashe (1969) demonstrează că triazinele în concentraţii subletale provoacă la plante efecte stimulatoare şi o creştere a activităţii unor hormoni vegetali cum ar fi acidul indolilacetic. Mărirea acţiunii acestui fitohormon a fost explicată prin reprimarea prezenţei enzimei care-l inhibă (peroxidaza indolil-acetică). Acţiunea inhibitoare a triazinelor asupra sistemului peroxidazelor a fost adesea demonstrată şi efectul lor asupra plantelor depinde de raportul ce se creează între acestea, cantitatea de hormoni naturali şi posibilităţile metabolismului de a se menţine între limitele normale. Cînd plantele produc cantităţi mici de hormoni naturali, raportul se deplasează în favoarea triazinelor, metabolismul este dereglat şi efectul este inhibitor ; lucrurile stau cu totul invers în cazul plantelor rezistente la aceste ierbicide.

Enescu şi 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 influenţat producţia porumbului, plantă care conţine mari cantităţi de fitohormoni. Interesul acestor rezultate constă în faptul că ele pun în evidenţă şi alte modificări ale plantelor de ovăz, modificări ce sînt determinate de auxine (numărul de fraţi, de spiculeţe fertile etc.). Tot în legătură cu acest fapt stă şi observarea fenomenului de grăbire cu 3—5 zile a ritmului de vegetaţie.

Date suplimentare obţinute de Enescu şi Ghinea, în experienţe similare demonstrează că în acelaşi mod se comportă şi alte plante sensibile tratate cu triazine ; trifoiul, în prezenţa triazinelor, la dozele specificate, a avut o producţie de masă verde cuprinsă între 38,5—57,9% din producţia 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 şi la detoxificarea solului. Astfel, în experienţele lui Sikka şi Davis (1966) porumbul, sorgul şi costreiul au redus, prin absorbţie, de două ori remanenţa 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 trianzinelor s-a constatat că la plantele rezistente fixarea radiculară este foarte importantă (la porumb, bumbac, sorg, costrei, afin şi molid). La grîu, ovăz, mazăre şi soia, ierbicidul trece integral în partea aeriană.

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

http://cimec.ro

cini în sucul foliar. Viteza aceasta de migraţie depăşeşte pe cea a ionilor de fosfor şi depinde de transpiraţia 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 creşte proporţional cu umiditatea solului şi scade proporţional cu cea a aerului. S-a constatat, de asemenea, că stimularea absorbţiei radiculare cu uree sau cu ioni minerali sporeşte efectul fitotoxic al ierbicidelor triazinice.

## DETOXIFICAREA TRIAZINELOR LA NIVELUL VEGETAŢIEI

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

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

În prezent nu mai încape îndoială că rezistenţa unor plante la acţiunea triazinelor se datoreşte, în principal, capacităţii lor de a le metaboliza dar valoarea diferitelor căi metabolice ca mijloc de rezistenţă la acţiunea acestor substanţe este deosebită (tabelul nr. 1).

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

*Tabelul nr. 1*

**Detoxificarea atrazinului în plante de sensibilităţi 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 |
| Grîu | Sensibil | Slabă | Slabă | Slabă |

http://cimec.ro

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

O serie întreagă de alţi produşi chimici de tipul compuşilor fenoxiacetici au o acţiune sinergică cu cea a triazinelor prin inhibarea glutation-transferazei. Dimpotrivă, alte substanţe ca dibrom-clorpropanul, lindanul, C.D.A.A. şi mai ales dexonul sînt antagonice triazinelor. De asemenea, orice tratament care micşorează pH-ul solului reduce absorbţia acestor ierbicide în plante prin sporirea fixării lor pe argile şi pe humus. În acelaşi sens acţionează şi gunoiul de grajd.

Efectul cel mai notabil al rezistenţei diferenţiate a plantelor la triazine îl prezintă modificarea florei de buruieni. Pe terenurile tratate se constată dispariţia în timp a buruienilor sensibile la triazine (în primul rînd rapiţa, atît de frecventă pe terenurile agricole) iar pe locurile rămase libere în biocenoză se instalează specii rezistente cum ar fi *Digitaria sanguinalis* şi *Sorghum halepense* în sudul ţării şi *Rubus caesius* în Cîmpia Transilvaniei (Segărceanu şi colab., 1974). În Europa de vest, folosirea largă a unor grupe de ierbicide cu spectru de selectivitate apropiat triazinelor, derivaţi fenoxialcanoici şi derivaţii 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 germinaţie), cu acţiune specifică antigramineică (tiolcarbamaţii, toluidine etc.).

În România, folosirea restrînsă a ierbicidelor nu a generat, pînă în prezent, astfel de probleme dar extinderea utilizării triazinelor şi 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 posibilităţii lor demonstrate de a schimba spectrul floristic al vegetaţiei spontane, afectează profund şi calitatea plantelor care suferă aceste tratamente. Ionescu, Grou şi colab. (1972) semnalează creşterea conţinutului în azot şi modificări calitative ale proteinei plantelor de diverse specii dintr-o zonă poluată accidental cu triazine. Multe alte date similare justifică opinia lui Beevers şi Hageman (1969) potrivit căreia dozele subletale de triazine reprezintă o cale de stimulare a formării substanţelor proteice. Printre fracţiile proteice, cele care constituie cloroplaştii sînt cele dintîi modificate în sens negativ la plantele sensibile şi în sens pozitiv la cele rezistente. Stirban şi Vlăduţiu (1972) semnalează creşteri ale conţinutului de clorofilă în soia ca urmare a tratării cu ierbicidul triazinic Gesaran.

În organismele vegetale tratate cu triazine se modifică de asemenea conţinutul total de carotenoizi şi raportul dintre diferite fracţii precum şi conţinutul în vitamine.

## INFLUENŢA TRIAZINELOR ASUPRA MICROORGANISMELOR DIN SOL

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

http://cimec.ro

bită asupra lor. Pe de altă parte, aceste substanţe 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 totuşi toxice, cadrul nocivităţii lor variind de la sol la sol, în limite foarte largi : de la 300 kg la hectar (Guillemat şi colab., 1960) la circa 20 kg la hectar (Hulea, Eliade şi Ghinea, 1961). Inhibarea produsă depăşeşte numai excepţional 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 proporţia de *Bacillaceae* în favoarea altor grupe *(Pseudomonadaceae* şi *Coccaceae).* Sensibilitatea deosebită a *Bacillaceaelor* faţă 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 atît agriculturii, cît mai ales în domeniul epurării biologice a apelor reziduale unde distrug nămolul activ care mineralizează alţi compuşi.

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

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

Adsorbţia triazinelor la suprafaţa particolelor de sol este un fenomen legat de prezenţa grupărilor NH care formează punţi de H cu argilele şi mai ales cu humusul. Ea are un caracter în întregime negativ determinînd mărirea dozelor de ierbicide aplicate şi pricinuind deci o cheltuială suplimentară şi intensificare a procesului de poluare. Pornind de la constatarea că între conţinutul solului în humus şi 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 eficienţă economică şi protecţia mediului.

Pentru înlăturarea pericolului poluării solului şi a întregului cortegiu pe care acest proces îl aduce cu sine (de la micşorarea catastrofală a fertilităţii solului la deteriorarea calităţii produselor) o importanţă deosebită o are cunoaşterea descompunerii chimice, fotochimice şi biologice a triazinelor, ca şi a altor pesticide de altfel. Încă din 1937 s-a arătat că prezenţa unei microflore active este o condiţie indispensabilă a dispariţiei active a triazinelor din sol. S-au izolat din sol bacterii şi mai ales ciuperci capabile să folosească aceste ierbicide în metabolismul lor azotat.

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

http://cimec.ro

dicată la umidităţi mai mici de 10%. S-au găsit relaţii foarte strînse cu aeraţia deşi se cunoaşte şi o slabă descompunere anaerobă. De aceea în solul tasat efectul remanent al triazinelor este mult mai îndelungat.

Haris (1967), reluînd o idee mai veche, a demonstrat şi o slabă descompunere nebiologică a triazinelor la sol precum şi o descompunere fotochimică determinată de razele ultraviolete ; aceasta are însă o importanţă cu totul minoră, aşa cum au probat-o cercetările care au arătat că sterilizarea solului prelungeşte timpul de înjumătăţire 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 şi în cazul detoxificării altor pesticide.

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

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

Ierbicidele alchilate cu radicali diferiţi, aşa cum este atrazinul, se

*Tabelul nr. 2*

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

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

descompun mai repede decît cele simetric substituite, şi au un potenţial poluant mai redus (tabelul nr. 2).

Cunoaşterea tuturor acestor mecanisme permite imaginarea unor metode agrotehnice de lucrare, amendare şi îngrăşare a solului care să favorizeze procesul natural de detoxificare a terenurilor şi de restabilire a fertilităţii lor.

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

http://cimec.ro

Pretutindeni însă acolo unde ele sînt folosite, problemele integrităţii microflorei solului şi ale fertilităţii sale trebuie analizate cu grijă şi cu atenţie, în interesul agriculturii şi al protecţiei 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., GHIORGHIADE V., COŞOCARIU 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 şi 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. ŞTIRBAN M., VLĂDUŢU I., Studii şi 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

### Résumé


Les triasines sont des herbicides utilisées sur des grandes superficies en Roumanie. Elles ont un éffet phytosanitaire, mais ils produisent des modifications nondesirées 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 superieurs par le blocage de la „réaction Hill". Les espèces végétales ont une résistence différentielle pour les triasines. Il y a des espèces qui transforment les triasines dans les substances nontoxique pour les plantes.


Institutul de cercetări pentru cereale şi plante tehnice Fundulea
Primit în redacţie la 22 septembrie 1977

http://cimec.ro