

# CHIMIA ȘI IGIENA FACTORILOR DE MEDIU



REZIDUURI CHIMICE DIN SOL ȘI AER  
TRANSMISE ÎN ALIMENTE

CURS 14

# REZIDUURI CHIMICE



- În timpul proceselor de producție, prelucrare și depozitare a alimentelor se adaugă unele substanțe chimice cu scopuri diferite.
- Alte substanțe apar în produsele alimentare în mod natural sau ca urmare a poluării industriale a mediului aceste substanțe se numesc **reziduuri**.
- Reziduurile pot afecta, uneori chiar în urme, sănătatea consumatorilor.
- Efectul reziduurilor asupra sănătății este accentuat de faptul că organismul uman este expus continuu și acumularea cantităților zilnice mici, poate genera în timp afecțiuni grave.
- Unele reziduuri pot apărea în mod natural, ca urmare a depozitării necorespunzătoare (de exemplu diferite micotoxine, cu toxicitate deosebit de avansată).
- Alte tipuri de reziduuri pot fi prezente în alimente ca urmare a poluării industriale (de exemplu, derivații policlorurați ai bifenilului – "Polychlorinated Biphenils" – PCB-uri).

# REZIDUURI CHIMICE



## Tipuri de reziduuri:

- insecticide, acaricide - sunt utilizate cu scopul combaterii insectelor și altor dăunători în agricultură, în zootehnie și în industria alimentară.
- Ierbicide - substanțe chimice cu menirea de a inhiba dezvoltarea unor plante parazite
- Fungicide - substanțe chimice cu menirea de a inhiba dezvoltarea unor ciuperci
- Micotoxine – precum aflatoxinele ce apar în cazul conservării și depozitării necorespunzătoare
- Hormoni și antibiotice - în unele crescătorii se adaugă în hrana animalelor preparate hormonale cu scopul accelerării dezvoltării acestora sau antibiotice pentru prevenirea izbucnirii epidemiilor.
- Alte substanțe chimice - în cursul prelucrării industriale a materiilor prime, produsele alimentare pot conține de exemplu urme de săruri ale metalelor grele, în general toxice.

# REZIDUURI CHIMICE



- Controlul sistematic al reziduurilor chimice în alimente se execută în laboratoare specializate.
- Problema reziduurilor are dimensiuni internaționale: în comerțul cu alimente între diferite țări sunt formulate reguli foarte stricte referitoare la concentrația maximă admisă a substanțelor chimice implicate.
- Există divergențe între prevederile diferitelor țări referitoare la limitele maxime admise, dar tendința este ca aceste limite să fie uniformizate pe plan internațional.
- Organizația Mondială a Sănătății (OMS) și Organizația Americană a Chimiștilor de Agricultură (American Organization of Agricultural Chemists – AOAC) recomandă metode analitice nominalizate pentru fiecare clasă de reziduuri.

# Pesticidele - insecticide



- Insecticidele reprezintă clasa pesticidelor cu cea mai vastă și variată ca structură chimică.
- Majoritatea lor sunt substanțe neurotoxice.
- Acțiunea lor se bazează pe faptul că sistemul nervos central al insectelor este mai vulnerabil față de substanțele neurotoxice decât sistemul nervos al omului.
- La om sistemul nervos central este mai bine protejat cu diferite bariere biochimice în comparație cu insecte, dar în principiu **majoritatea insecticidelor sunt toxice și față de om**, motiv pentru care se impune controlul urmelor de insecticide în alimente.

# Pesticidele - insecticide



- Din punct de vedere chimic, insecticidele se împart în câteva clase dintre care cele mai cunoscute sunt:
  - ✦ insecticidele organoclorurate,
  - ✦ organofosforice,
  - ✦ carbamice,
  - ✦ triazinice,
  - ✦ insecticidele apărute mai recent, care sunt derivați ai unor compuși izolați din diferite plante.
- Atribuirea unui insecticid la o anumită clasă este uneori dificilă, de exemplu un compus poate fi considerat în același timp organoclorurat și organofosforic.

# Pesticidele - insecticide



## ○ Insecticide organoclorurate

- Structura acestor insecticide conține una sau mai multe legături carbon-clor.
- Întrucât atomul de clor se leagă frecvent de un atom de carbon aromatic, aceste substanțe sunt stabile față de agenții nucleofili (de exemplu rezistă la hidroliză).
- Reprezentanții clasei sunt liposolubili și practic insolubili în apă sau în alți solvenți protici. Prezintă solubilitate limitată în solvenți polari aprotici (de exemplu acetonitril).
- Datorită insolubilității în apă, apa râurilor și lacurilor conține cantități infime de insecticide organoclorurate, dar acestea se pot acumula în sediment și se pot concentra în organismul viețuitoarelor acvatice.

# Pesticidele - insecticide



## ○ Insecticide organoclorurate

- Utilizarea lor în agricultură este cauza apariției urmelor de insecticide organoclorurate în alimente de origine vegetală, iar utilizarea în zootehnie, pentru combaterea paraziților, este cauza prezenței lor în alimente de origine animală (în special în preparate bogate în grăsime).
- După pătrunderea lor în organismul uman se depozitează în țesutul adipos sau în țesuturi bogate în lipide.
- La catabolizarea rezervelor lipidice, insecticidele organoclorurate se pot mobiliza din țesutul adipos chiar după perioade importante de timp de la expunerea propriu-zisă.
- Insecticidele organoclorurate afectează sistemul nervos central și sistemul endocrin.
- Unii reprezentanți par să fie cancerigeni.



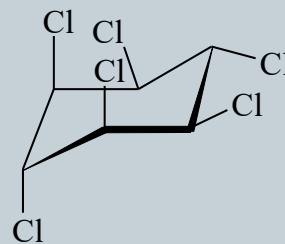
# Pesticidele - insecticide



## ○ Insecticide organoclorurate

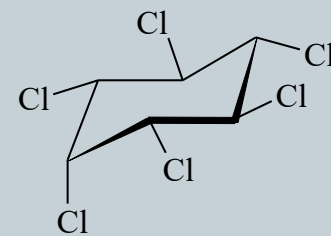
### ● **izomeri ai hexaclorciclohexanului (HCH - $C_6H_6Cl_6$ )**

- ✦ Cu toate că teoretic hexaclorciclohexanul poate prezenta mai mulți stereoizomeri, în procesul de obținere (prin clorurare fotochimică a benzenului) se formează 8 stereoizomeri, unii având două conformații distincte, una mai stabilă, cealaltă mai puțin stabilă.
- ✦ Activ ca insecticid este numai izomerul gamma, dar în practică deseori se utilizează amestecul primilor patru izomeri
- ✦ Izomerul gamma al hexaclorciclohexanului (Lindan) printr-un proces de dehidroclorurare, realizat de *Clostridium sporogenes* și de *Bacillus coli*, se transformă în pentaclor-ciclohexenă



$\gamma$ -HCH (aaaeeee)

" Lindan "



$\delta$ -HCH (aeceeee)

# Pesticidele - insecticide



## ○ Insecticide organoclorurate

### ● ***insecticide din clasa DDT-lui (diclor-difenil-triclorețan)***

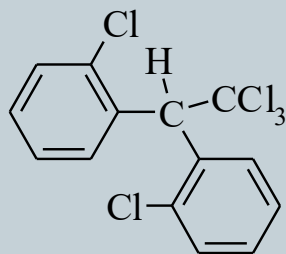
- ✦ Această clasă de insecticide cuprinde următorii reprezentanți:
- ✦ o,o'-diclor-difenil-triclorețan (o,o'-DDT),
- ✦ p,p'-diclor-difenil-triclorețan (p,p'-DDT),
- ✦ o,o'-diclor-difenil-diclorețenă (o,o'-DDE),
- ✦ p,p'-diclor-difenil-diclorețenă (p,p'-DDE),
- ✦ o,o'-diclor-difenil-diclorețan (o,o'-DDD),
- ✦ p,p'-diclor-difenil-diclorețan (p,p'-DDD),
- ✦ 1,1-bis(p-clorfenil)-2,2,2-triclorețanol ("Kelthane"),
- ✦ p,p'-diclor-hidroxi-acetat de etil ("Chlorobenzilate") și
- ✦ p,p'-diclor-benzofenonă ("DCBP").

# Pesticidele - insecticide

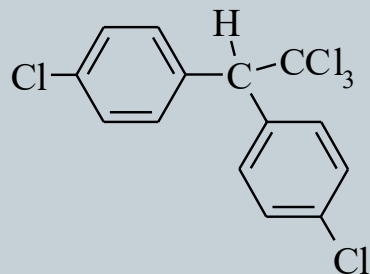


- Insecticide organoclorurate

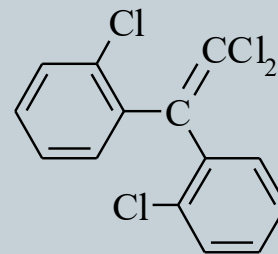
- ***insecticide din clasa DDT-lui (diclor-difenil-triclorețan)***



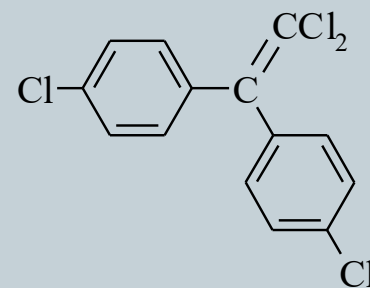
o,o' - DDT



p,p' - DDT



o,o' - DDE



p,p' - DDE

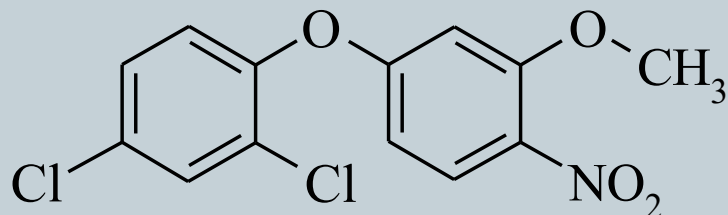
# Pesticidele - insecticide



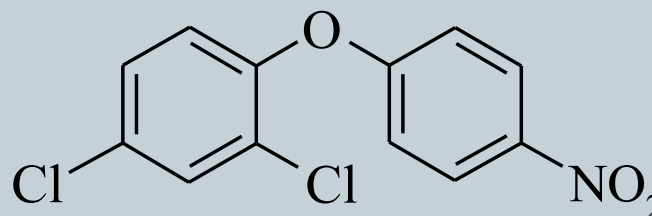
## ○ Insecticide organoclorurate

### • ***derivați de difenil-eter***

Această clasă de insecticide cuprinde doi reprezentanți cu denumirile comerciale: "Chlormethoxynil" și "NIP".



" Chlormethoxynil "



" NIP "

# Pesticidele - insecticide

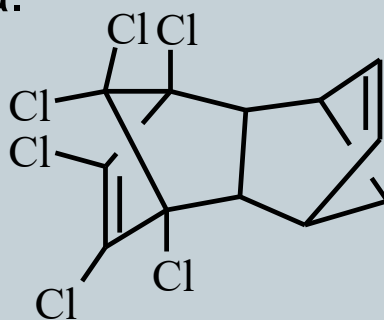


## ○ Insecticide organoclorurate

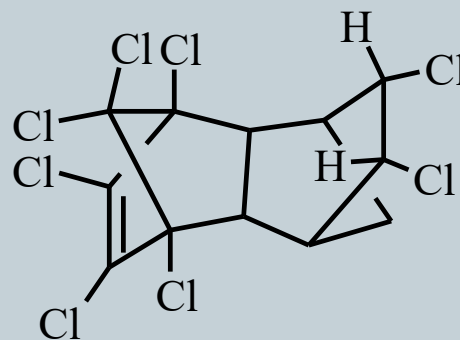
### • ***insecticide policlorurate policiclice***

Această clasă de insecticide cuprinde compuși cu cicluri condensate, saturate sau nesaturate, cu 6-12 atomi de clor în moleculă. Unii reprezentanți conțin și oxigen.

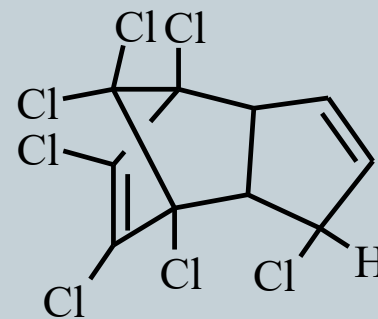
Substanțele vizate se disting prin liposolubilitate avansată și prin stabilitate chimică și biochimică deosebită; această caracteristică din urmă impune controlul alimentelor în privința eventualei prezențe a urmelor acestora.



"Aldrin"



"Clordan"



"Heptaclor"

# Pesticidele - insecticide

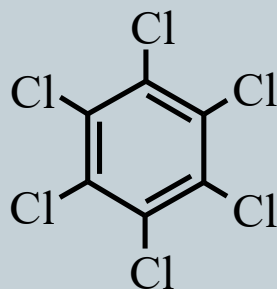


## ○ Insecticide organoclorurate

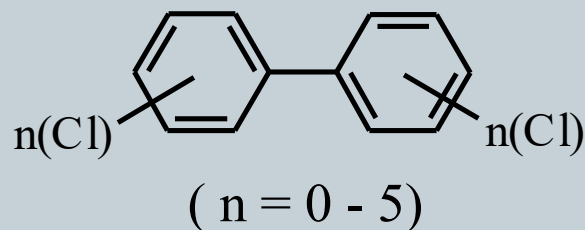
### ● ***compuși aromatici policlorurați***

- hexaclorbenzen (HCB) – utilizat ca insecticid
- derivații policlorurați ai bifenilului (**P**oly**c**hlorinated **B**iphenyls – **PCB**) – compuși rezultați din diferite ramuri industriale.

Denumirea globală de "PCB" se referă la diferite amestecuri de izomeri de poziție.



" HCB "



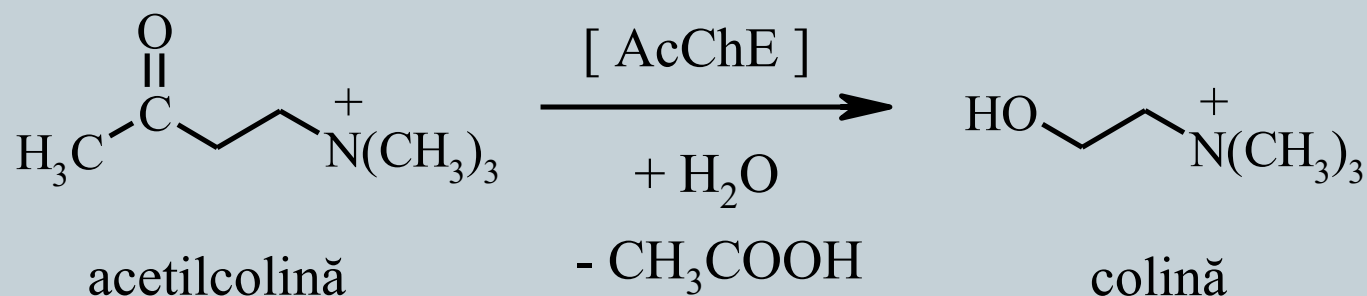
" PCB "

# Pesticidele - insecticide



## ○ Insecticidele carbamice

- Insecticidele carbamice (derivați ai acidului carbamic), ca și insecticidele organofosforice de tip Schrader, acționează prin inhibarea enzimei acetilcolinesterază (AcChE – enzima care catalizează hidroliza acetilcolinei în colină și acid acetic).
- Inhibarea acestei enzime blochează sinapsele neuronilor în starea de conducere permanentă a impulsului nervos.



# Pesticidele - insecticide



## ○ Insecticidele carbamice

- Situsul activ al acetilcolinesterazei cuprinde două zone distincte: zona de legare ionică și zona de esterificare (zona "esteratică").
- Insecticidele carbamice și organofosforice se leagă (cvasi-ireversibil) de zona de esterificare prin carbamilarea, respectiv fosforilarea (acilarea) acestei părți de enzimă.
- Studii mai aprofundate susțin că în zona "esteratică" acilarea se produce de fapt pe un atom de azot din ciclul imidazolic al unei molecule de histidină.
- Insecticidele carbamice și organofosforice blochează acetilcolinesteraza prin inhibiție competitivă.



# Pesticidele - insecticide



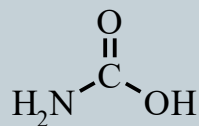
## ○ Insecticidele carbamice

- Aceste insecticide acționează prin același mecanism atât asupra viețuitoarelor superioare (inclusiv omul) cât și asupra insectelor.
- În organismul speciilor superioare însă sistemul nervos este mult mai bine protejat prin bariere biochimice decât în cazul insectelor, astfel încât dozele inofensive pentru animalele cu sânge cald sunt fatale pentru insecte.
- Accidental se pot produce intoxicații acute grave cu aceste insecticide și la om, însă spre deosebire de insecticidele organoclorurate, cele din clasa carbamicelor sau organofosforicelor nu se acumulează în organism.
- Insecticidele carbamice și organofosforice au stabilitatea chimică și biologică mult diminuată în comparație cu insecticidele organoclorurate, deci din punct de vedere al remanenței lor sunt mai puțin agresivi asupra mediului decât cele organoclorurate.

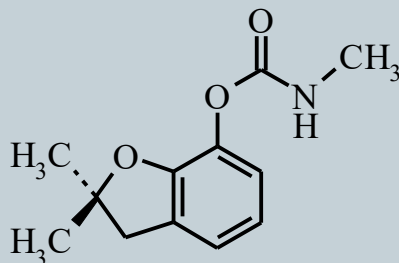
# Pesticidele - insecticide

## ○ Insecticidele carbamice

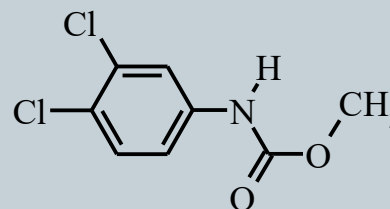
- Insecticidele carbamice sunt derivați ai acidului carbamic (instabil ca atare).



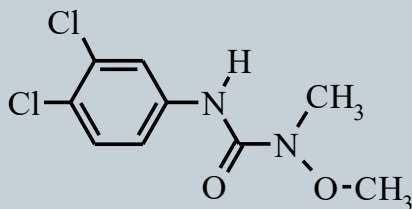
acid carbamic



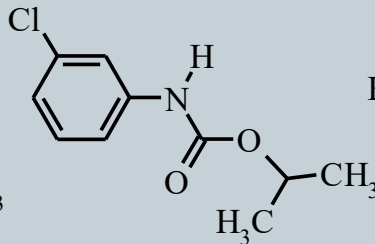
" Diafuran 35 ST "  
( " Carbofuran " )



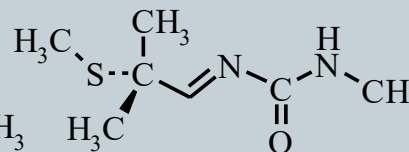
" MCC "



" Linuron "



" Chloro IPC "



" Aldicarb "

# Pesticidele - insecticide



## ○ Insecticide organofosforice

- Insecticidele organofosforice, ca și cele carbamice, au acțiune neurotoxică, fie de contact, fie sistemică.
- Cele cu acțiune de contact își exercită acțiunea toxică asupra insectelor ca urmare a contactului direct, la locul de aplicare.
- Cele sistemice pătrund în țesuturile plantei, astfel întreaga plantă devine otrăvitoare pentru insecte.
- Primele cercetări sistematice asupra substanțelor neurotoxice, din clasa compușilor organofosforice, au fost efectuate în jurul anului 1935 (G. Schrader și colaboratorii), cu scop militar.
- Primele substanțe neurotoxice din această categorie au fost folosite ca substanțe toxice de luptă.
- O dată cu diminuarea rolului lor militar au devenit substanțe model pentru cercetările îndreptate împotriva insectelor dăunătoare și utilizate în agricultură și zootehnie.

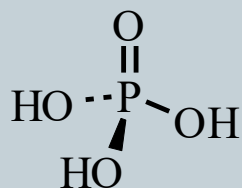


# Pesticidele - insecticide

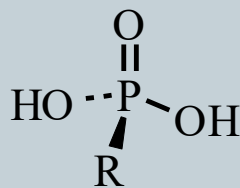


## ○ Insecticide organofosforice

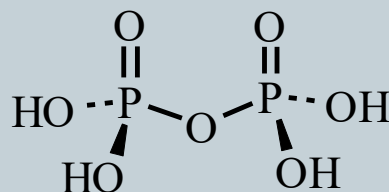
- Majoritatea insecticidelor organofosforice sunt esteri ai acizilor fosforic, fosfonic, pirofosforic, tiofosforic, tiofosfonic și ditiofosfonic.



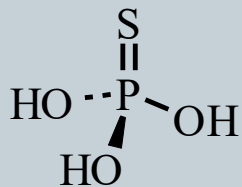
acid fosforic



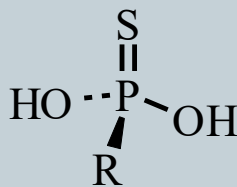
acid fosfonic



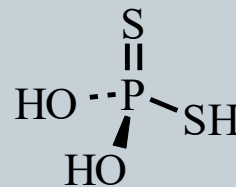
acid pirofosforic



acid tiofosforic



acid tiofosfonic

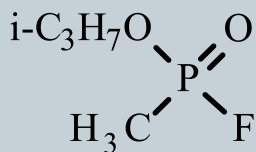


acid ditiofosfonic

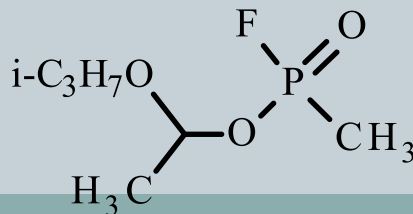
# Pesticidele - insecticide

## ○ Insecticide organofosforice

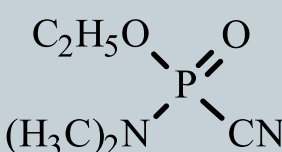
- Pericolul de intoxicare cu compuși organofosforici constă în administrarea accidentală a dozelor mari (toxicitate acută) dar și expunerea repetată la doze mici poate provoca intoxicație hepatică.
- Din acest motiv se impune depistarea urmelor de insecticide organofosforice care ar putea fi prezente în alimente.
- Asemenea controale se efectuează în laboratoare specializate de chimie alimentară sau de toxicologie.
- Unele substanțe din această clasă au fost utilizate ca substanțe toxice de luptă în timpul unor atacuri teroriste (de exemplu, sarinul a fost folosit în metroul din Tokio în 1995, atac care s-a soldat cu 12 morți și cu intoxicarea gravă a unui număr însemnat de persoane).



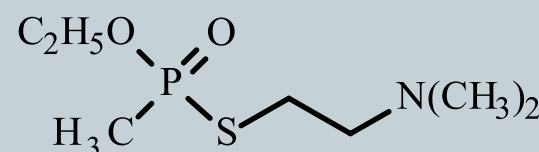
"Sarin"



"Soman"



"Tabun"

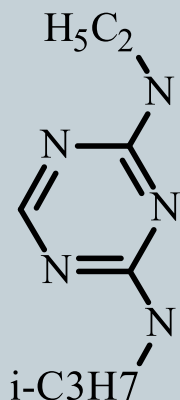


"V<sub>x</sub>"

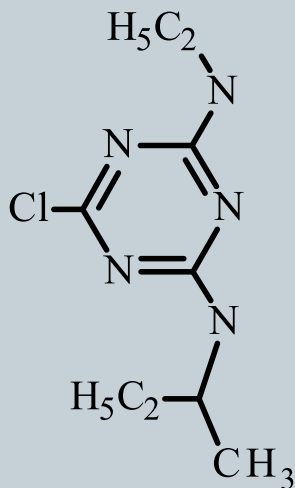
# Pesticidele - insecticide

## ○ Insecticidele triazinice

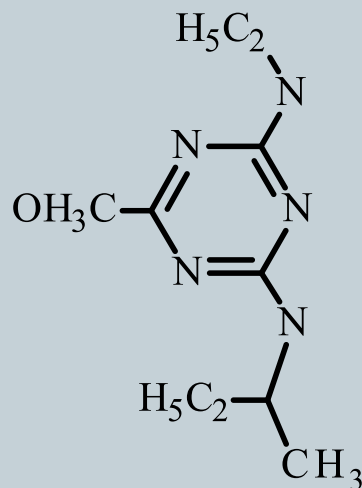
- Insecticidele din această clasă au drept element structural comun nucleul triazinic din molecula lor.
- Reprezentantii diferă prin substituenți grefați de atomii de carbon ai nucleului triazinic.



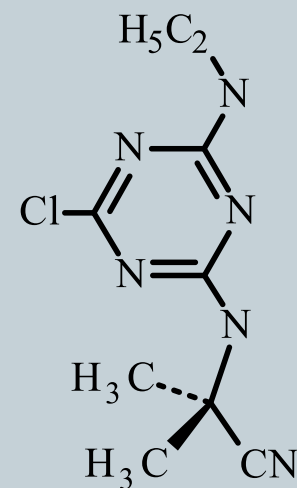
" Atrazine "



" Leguzine "



" Etazine "



" Simazine "

# Pesticidele - insecticide



## ○ Insecticide de origine vegetală

- În această categorie sunt incluse substanțele cu acțiune insecticidă care au fost izolate din diferite plante sau care au fost obținute pe cale semisintetică pornind de la substanțe de origine vegetală.

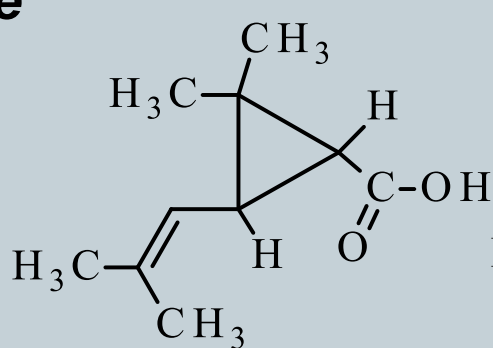
### **a) Retrine**

- Insecticidele din această clasă au fost izolate din : *Chrysanthemum cinerariaefolium*, *Pyrethrum cinerariaefolium* și *Peonia albiflora*.
- Clasa conține 4 compuși cu structură înrudită: Piretrina I , Piretrina II , Cinerina I și Cinerina II.
- Prin hidroliză moleculele compușilor se scindează la o grupare esterică (în cazul Piretrinei I și Cinerinei I) sau la o grupare esterică și o grupare metoxi (în cazul Piretrinei II și Cinerinei II).
- Ca urmare a hidrolizei, se formează acid crisantemum-monocarboxilic (din Piretrina I și Cinerina I) și acid crisantemum-dicarboxilic (din Piretrina II și Cinerina II). Se mai formează în urma hidrolizei cetone ciclice nesaturate, anume: Piretrolonă (din Piretrina I și II) și Cinerolonă (din Cinerina I și II).

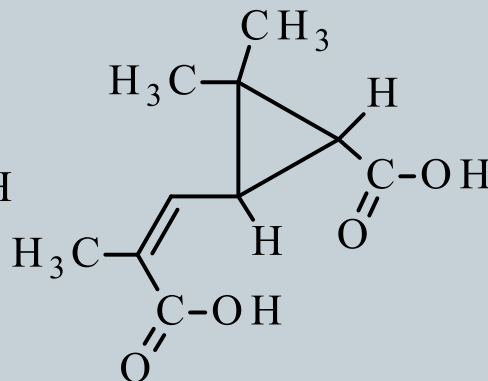
# Pesticidele - insecticide

## ○ Insecticide de origine vegetală

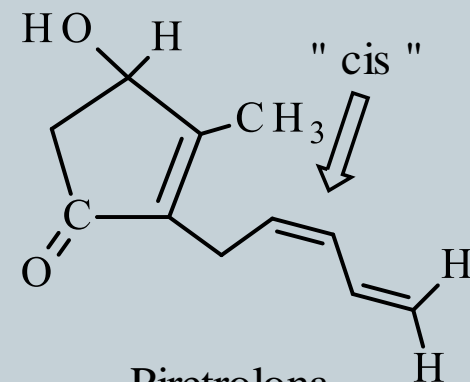
### a) *Retrine*



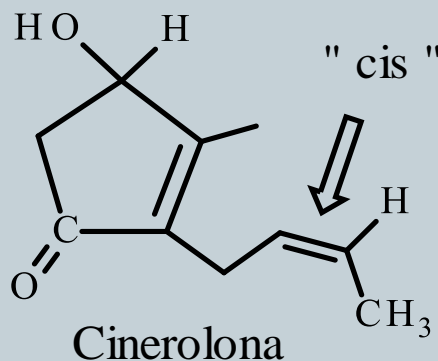
acid crisanthem  
monocarboxilic



acid crisanthem  
dicarboxilic



Piretrolona



Cinerolona

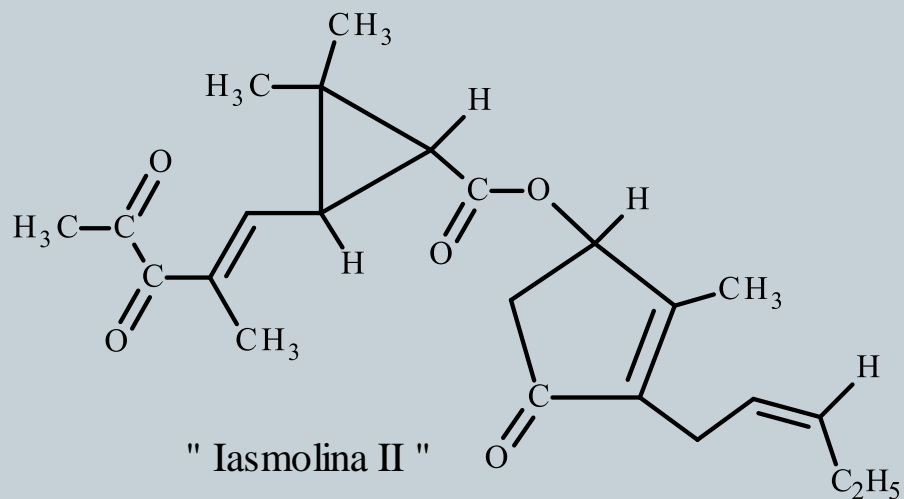


# Pesticidele - insecticide

## ○ Insecticide de origine vegetală

### ***b) Iasmolinele***

- altă clasă de substanțe insecticide care s-a izolat din specii de *Chrysanthemum*
- Cel mai cunoscut reprezentat este Iasmolina II.

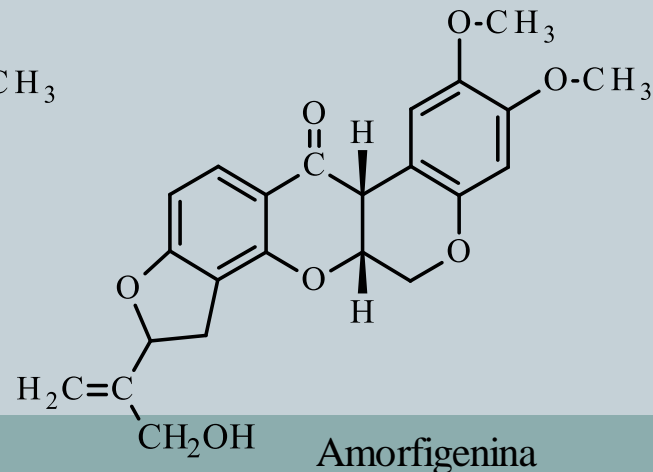
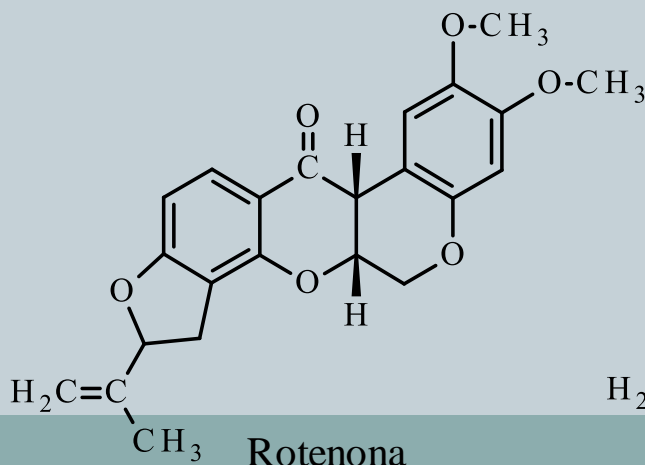


# Pesticidele - insecticide

## ○ Insecticide de origine vegetală

### c) *Rotenoide*

- Denumirea se referă la o clasă de compuși cu acțiune insecticidă, izolată din plante tropicale aparținând familiei *Leguminosae*.
- Structura lor derivă din benzopironă.
- Reprezentantul cel mai cunoscut al clasei este Rotenona (sinonime: Derina, Tubotoxina), izolată din *Derris chinensis* și din *Derris eliptica*.
- Din *Amorpha fruticosa* a fost izolată Amorfigenina, un compus insecticid cu structură foarte asemănătoare rotenonei.

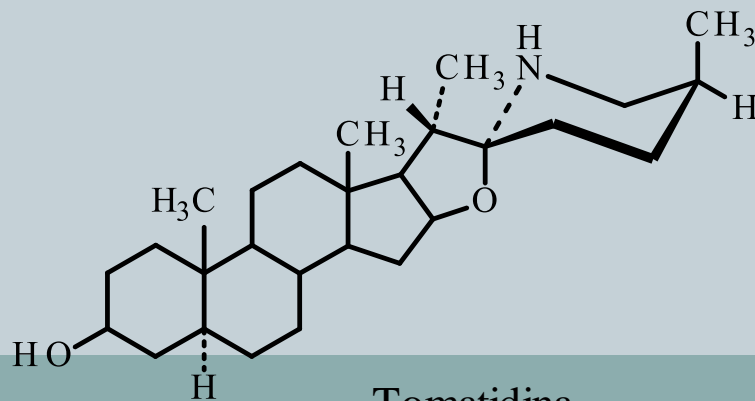


# Pesticidele - insecticide

## ○ Insecticide de origine vegetală

### **d) Alte exemple**

- Din diverse familii de *Compositae* și *Rutaceae* au fost izolate substanțe cu acțiune insecticidă aparținând derivaților izobutilamidei nesaturate, alifatică sau aromatică.
- Din *Mammea americana* a fost izolată Mameina, iar din porumb s-a pus în evidență 6-metoxi-benzoxazonă, activă împotriva insectei *Pyrausta nubilalis*.
- Din *Solanum lycopersicum* a fost izolat un glicoalcaloid: Tomatina. Agliconul acestuia (Tomatidina) este un compus toxic față de larva gândacului de cartofi



Tomatidina

# Fungicidele



## **Fungicidele**

- Fungicidele sunt substanțe chimice realizate cu scopul protejării plantelor și produselor agricole sau alimentare de acțiunea ciupercilor sau mucegaiurilor dăunătoare sănătății omului, protejării obiectelor de lemn și a produselor textile realizate pe bază de piele sau celuloză.
- Unele plante sintetizează prin procese biochimice substanțe naturale (fitoalexine) cu care se apără împotriva ciupercilor.

# Fungicidele



**Clasificarea** fungicidelor are loc după diferite criterii:

- După **stadiul de dezvoltare al ciupercii** fungicidele pot fi:
  - ✦ - preventive (acționează asupra sporilor ciupercilor inhibând dezvoltarea lor);
  - ✦ - curative (distrug miceliul în curs de dezvoltare).
- După **locul de acțiune** în planta la care s-au aplicat, fungicidele pot fi:
  - ✦ - locosistemice (sunt eficace la locul de contact cu miceliul atunci când acesta se dezvoltă pe planta-gazdă) ;
  - ✦ - sistemice (pătrund în circuitul de sevă al plantei, în consecință sunt active în orice parte a plantei).

# Fungicidele



## **Clasificarea** fungicidelor:

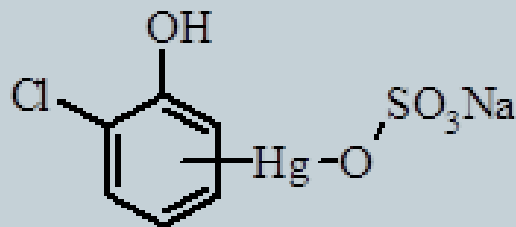
- După **modul de aplicare**, fungicidele pot fi:
  - ✦ - foliare (sunt aplicate pe suprafețele aeriene ale plantelor);
  - ✦ - aplicate pe semințe (utilizate contra sporilor rezistenți care pot infecta ulterior planta în timpul creșterii);
  - ✦ - aplicate în sol (acționează împotriva ciupercilor care se dezvoltă în pământ).
- După **structura chimică**, fungicidele pot fi:
  - ✦ - substanțe anorganice (folosite încă din secolul XIX; majoritatea sunt compuși ai sulfurii și ai cuprului);
  - ✦ - substanțe organice sau elementorganice (au toxicitate mai redusă față de mamifere decât cele anorganice, cu acțiune fungicidă bună, dar unii reprezentanți manifestă fitotoxicitate pronunțată).
- Fungicidele anorganice sunt depășite în performanțe de cele organice (sau element-organice)

# Fungicidele



## Fungicide pe bază de mercur

- Primul compus utilizat din această clasă (începând din 1913), obținut din clorfenol și sulfat dublu de sodiu și mercur, are următoarea structură chimică:



Ulterior au fost sintetizate și alte structuri cu formula generală

$R-Hg-X$  în care **R** este un rest alchilic sau arilic  
**X** este un rest arilic sau un halogen

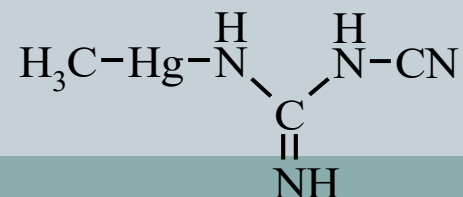
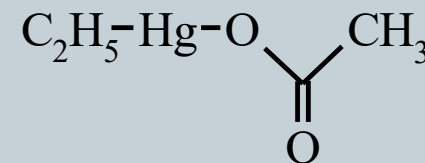
- Fungicidele organomercurice sunt folosite cu succes pentru protecția cerealelor, plantelor cu utilizare industrială și a pomilor fructiferi. Inconvenientul principal este toxicitatea relativ ridicată pe care o manifestă față de mamifere.
- În utilizare fungicidele organomercurice se asociază frecvent cu unele insecticide (Lindan, Aldrin, Dieldrin, Heptaclor, insecticide carbamice).

# Fungicidele



## Fungicide pe bază de mercur

- **Acetat de etilmercur** ("Abavit") Substanța este cristalină (p.t. 95°C), solubilă în apă.
- **Fosfat de etilmercur**
- $[C_2H_5-Hg]_3PO_4$ , este o substanță solidă, insolubilă în apă.
- **Cianură de metilmercur**  $CH_3-Hg-CN$ , este o substanță solidă (temperatura de topire 95°C), solubilă în apă. Se utilizează pentru protecția pe calea umedă a semințelor de cereale.
- **Metilmercur-cianguanidină** - Substanța este cristalină albă (p.t. 156°C) solubilă în apă. Se utilizează la protecția culturilor de bumbac și a sfeclei de zahăr.



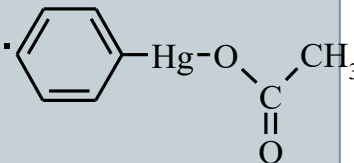


# Fungicidele

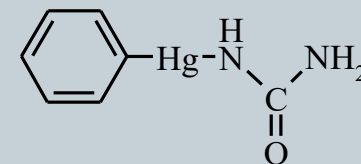


## Fungicide pe bază de mercur

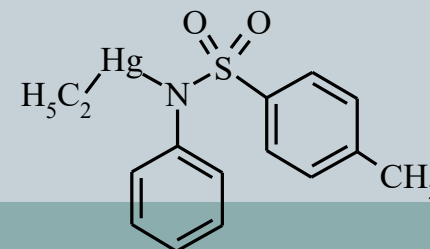
- **Acetat de fenilmercur** (Germisan, PMA, Mersolit) Substanța se prezintă ca o pulbere albă cu temperatura de topire cuprinsă între 149 și 153°C; este greu solubilă în apă. Se dizolvă ușor în solvenți organici.



- **Fenilmercur-ureea** (Agrox, PMU) Substanța se utilizează mai ales ca pulbere umectabilă.



- **Etilmercur-p-toluen-sulfonanilidă** (Cerasan M)
- Substanța este folosită din 1948 pentru tratarea semințelor. Formează cristale incolore cu punct de topire cuprins între 154 și 157°C. Este practic insolubilă în apă, slab solubilă în alcool etilic și în benzen, solubilă în acetonă și în cloroform. În timp se descompune lent.



# Fungicidele



## **Fungicide pe bază de staniu**

- În anul 1954 *Van der Kerk* a observat faptul că unii derivați de staniu au acțiune fungicidă și în același timp prezintă toxicitate redusă față de mamifere.
- Structura generală a fungicidelor dezvoltate pe bază de staniu corespunde uneia din formulele de mai jos.



în care “R” reprezintă un rest alchilic sau arilic;

“X” reprezintă un rest de acid, un halogen sau o grupare hidroxilică.

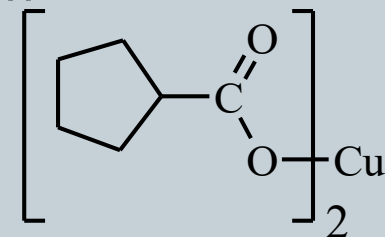
# Fungicidele



## Fungicide organice cu cupru

### ***Naftenați de cupru***

- Substanțele aparținând acestei clase se prezintă ca lichide vâscoase de culoarea verde închisă. Au miros neplăcut, sunt foarte puțin volatile. Reprezentanții sunt practic insolubili în apă, moderat solubili în uleiuri minerale, solubili în majoritatea solvenților organici.
- De regulă se utilizează un amestec de compuși, amestec în care domină derivații structurii alăturate.
- Naftenații de cupru se condiționează în forma de soluții preparate în petrol.
- Fungicidele pe bază de naftenați de cupru sunt utilizate pentru protecția materialelor lemnoase.
- Au toxicitate redusă față de mamifere dar prezintă fitotoxicitate considerabilă.



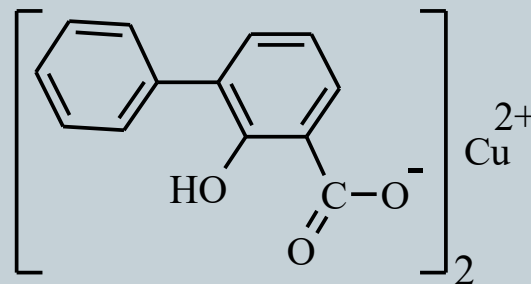
# Fungicidele



## Fungicide organice cu cupru

### ***3-fenil-salicilat de cupru***

- este o substanță cristalină cu punctul de topire cuprins între 148 și 152°C.
- Este un compus practic insolubil în apă, solubil în solvenți organici aromatici (la concentrația maximă de aproximativ 5%).
- Fungicidul 3-fenil-salicilat de cupru este utilizat pentru protecția țesăturilor, hârtiei și a stofelor.
- Previne eficient procesele de putrezire provocate de mucegaiuri.



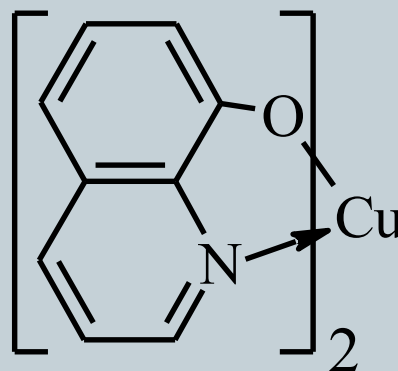
# Fungicidele



## Fungicide organice cu cupru

### ***8-hidroxichinolinat de cupru***

- Acest fungicid este o substanță cristalină, galben-verzuie, insolubilă în apă, în alcool etilic și în solvenți organici uzuali.
- Asociat cu 2-etilhexanoat de nichel și cu nonilfenol, 8-hidroxichinolinatul de cupru este eficient împotriva *Aspergillus niger* și *Penicillium citrium*.



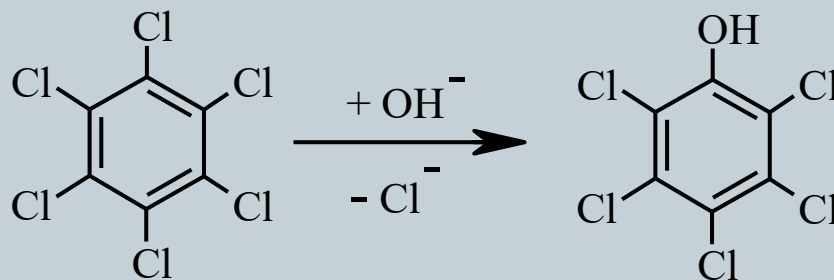
# Fungicide organice

## Fungicide organice halogenate

- Unele insecticide clorurate (Aldrin, Clordan, heptaclor) sunt active și față de unele ciuperci parazite care se dezvoltă în sol sau pe semințe.
- Derivații halogenați aromatici (*o*- și *p*-diclorbenzen, hexaclorbenzen) servesc numai ca fungicide de sol.

### **Hexaclorbenzen (HCB)**

- HCB este o substanță cristalină cu punct de topire 231°C, insolubilă în apă, solubilă în benzen, în etanol și în alți solvenți organici.
- La încălzire efectuată în mediu alcalin se transformă în pentaclorfenol



Hexaclorbenzen

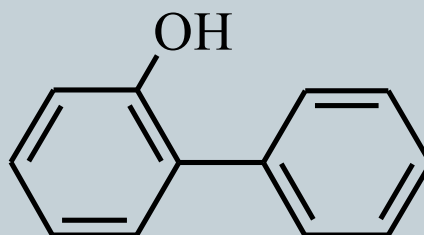
Pentaclorfenol

# Fungicide organice



## Derivați fenolici

- Acțiunea fungică a fenolului se accentuează prin substituție cu halogen, cu gruparea nitro ( $-\text{NO}_2$ ), grupare alchilică sau arilică.
- ***o-fenil-fenol*** (uneori se utilizează sarea de sodiu).
- Acest fungicid este utilizat în special pentru impregnarea ambalajelor în scopul prevenirii putrezirii fructelor ambalate.



# Fungicide organice

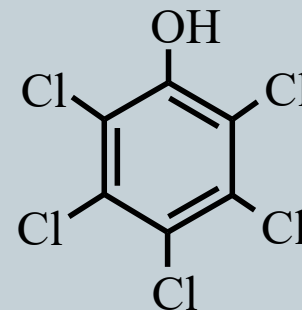


## Derivați fenolici - Fungicide din clasa halogenofenolilor

- Substituentul de -Cl în poziția *m*- și *p*- sporește acțiunea fungică a fenolului.
- Activitatea fungică crește cu creșterea gradului de substituție.

### **Pentaclorfenol**

- (uneori se utilizează sarea de sodiu) (Dowcite 7, Prevental, Santofen)
- Pentaclorfenolul (sau sarea de sodiu) se utilizează ca adaos (~ 1 %) în pudre.
- Se mai utilizează pentru protecția articolelor de piele, a materialelor textile și a fibrelor sintetice.
- Manifestă fitotoxicitate față de anumite plante, motiv pentru care se utilizează și ca erbicid.



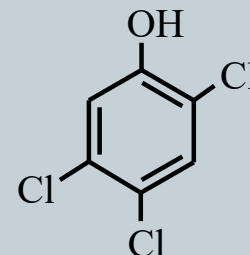


# Fungicide organice

## Derivați fenolici - Fungicide din clasa halogenofenolilor

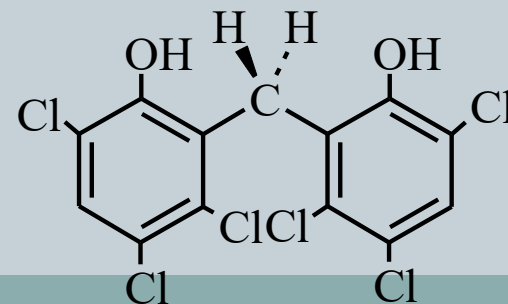
### **2,4,5-triclorfenol**

- 2,4,5-triclorfenolul este o substanță cristalină (temperatura de topire 66°C) insolubilă în apă, solubilă în solvenți organici uzuali.
- Sarea de sodiu este solubilă în apă, este higroscopică și este insolubilă în solvenți organici nepolari sau cu polaritate redusă.
- Se utilizează pentru protejarea articolelor din cauciuc natural și pentru tratarea semințelor de bumbac.



### **Hexaclorfen**

- (Nabac) Fungicidul Hexaclorfen este utilizat mai ales pentru tratarea solului.



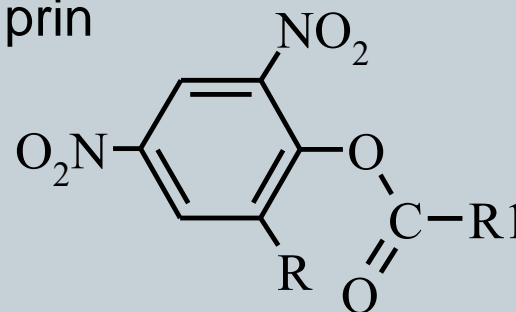
# Fungicide organice



## Derivați fenolici -

### Fungicide din clasa esterilor nitrofenolilor

- Fungicidele din această clasă se pot reprezenta prin formula generală:
- Reprezentanții cei mai utilizați sunt Binapacril și Karathan.
- Karathan este un amestec de doi compuși, unul mai activ iar celălalt cu activitate mai redusă.
- Fungicidul Karathan și Binapacrilul sunt utilizați cu succes împotriva făinării.
- Binapacrilul prezintă toxicitate redusă față de mamifere ( $DL_{50} = 165 \text{ mg/kg}$ ).



# Fungicide organice



## **Derivați fenolici -**

### **Fungicide din clasa derivaților de chinone**

- Substanțele cu acțiune fungicidă, care sunt derivați ai chinonelor, sunt folosite încă din anul 1940.
- Fungotoxicitatea derivaților chinonici scade în ordinea următoare:  
naftochinonă > fenantrenchinonă > benzochinonă > antrachinonă
- Chinonele cu acțiune fungicidă sunt de regulă derivați (poli)halogenați.
- În funcție de natura halogenului grefat de nucleul chinonic, activitatea fungicidă scade în ordinea următoare:



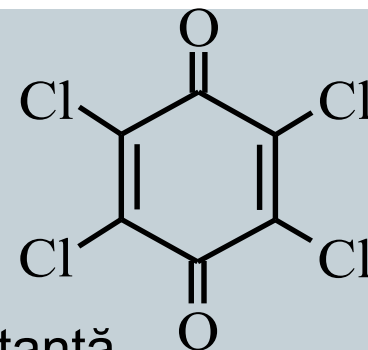
- Substituenții -OH , -OCH<sub>3</sub> și alchil, poziționați vicinal cu gruparea carbonil, scad activitatea fungicidă.
- Unele chinone prezintă acțiune sistemică: aplicate pe plante măresc rezistența acestora față de infecții determinate de ciuperci.

# Fungicide organice



## Derivați fenolici -

### Fungicide din clasa derivaților de chinone



#### **Cloranil** (Spergon)

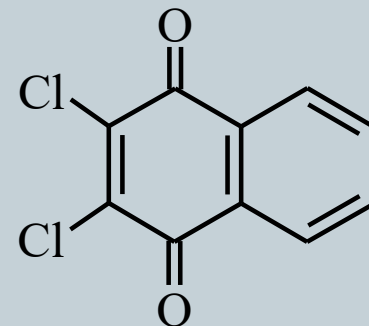
- Cloranilul (2,3,5,6-tetraclor-1,4-benzochinonă) este o substanță cristalină (p.t. 285°C) galbenă-aurie, insolubilă în apă, solubilă în hidrocarburi, etanol, eter etilic, acetonă, dimetilsulfoxid.
- Este stabilă în mediu neutru și în mediu acid dar hidrolizează ușor în mediu alcalin și se formează acid cloranilic, un compus inactiv
- Cloranilul este utilizat pentru tratarea semințelor de porumb, bumbac, orez, trifoi, mazăre, fasole.
- Nu este eficient ca fungicid foliar deoarece este instabil la acțiunea luminii și umezelii.
- toxicitatea față de mamifere este foarte redusă ( $DL_{50} = 4000 \text{ mg/kg}$ ).

# Fungicide organice



## Derivați fenolici -

## Fungicide din clasa derivaților de chinone



### ***Diclornaftochinonă*** (Dichlone)

- Substanța este o pulbere cristalină galbenă (p.t. 193°C) insolubilă în apă, solubilă în solvenți organici.
- Este chimic mai stabilă decât cloranilul.
- Acțiunea fungicidă a diclornaftochinonei este de câteva ori mai mare decât acțiunea cloranilului.
- Acest fungicid este utilizat cu succes pentru tratarea semințelor, ca fungicid foliar (în pomicultură) și pentru protejarea culturilor de cafea și de citrice.
- Toxicitatea față de mamifere este relativ scăzută: DL50 = 1300 mg/kg.

# Fungicide organice



## Derivați fenolici -

### Fungicide din clasa ditiocarbamaților

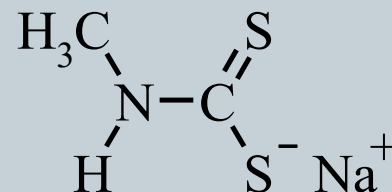
- Această clasă cuprinde derivați ai acidului ditiocarbamic.
- Reprezentanții clasei sunt utilizați la combaterea bolilor criptogamice.
- Compușii implicați prezintă în general fitotoxicitate redusă, motiv pentru care sunt utilizați frecvent în pomicultură și legumicultură, mai ales în tratamente foliare preventive.
- Din punct de vedere chimic se pot deosebi 4 grupe ale clasei:
  - ✦ derivați ai acidului N-metil-ditiocarbamic;
  - ✦ derivați ai acidului N,N-dimetil-ditiocarbamic;
  - ✦ derivați ai acidului N,N-etilen-bis-ditiocarbamic;
  - ✦ derivați ai tiuramului.

# Fungicide organice

## Derivați fenolici -

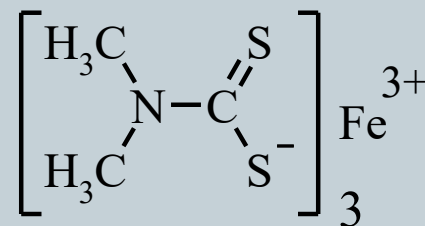
### Fungicide din clasa ditiocarbamaților

**Vapam** (Metam) Vapam (N-metil-ditiocarbamat de sodiu) este un fungicid cu spectru larg de acțiune.



### **Ferbam** (Fermat)

- Ferbam (N,N-dimetil ditiocarbamat de fier) se prezintă ca o pulbere de culoare închisă insolubilă în apă, solubilă în acetonă, cloroform, piridină. Compusul este stabil în mediu alcalin. Ferbam este condiționat în formă de pulbere umectabilă. Se utilizează în pomicultură și în viticultură.



# Fungicide organice



## Derivați fenolici - Fungicide din clasa ditiocarbamaților

### **Ziram** (Zerlate, Carbazin, Pomarsol)

- Ziram (N,N-dimetil-ditocarbamat de zinc) este o substanță cristalină (p.t. 246°C) albă, insolubilă în apă și în etanol;
- este solubilă în soluții diluate de hidroxizi alcalini, în cloroform, sulfură de carbon, dimetilformamidă, acid clorhidric concentrat.
- Se condiționează în formă de pulbere umectabilă și se utilizează în pomicultură și în viticultură.
- Ziram este deosebit de activ față de răpanul merilor, mana viței de vie și față de unele boli răspândite mai ales în legumicultură.

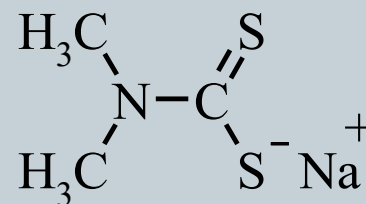


# Fungicide organice

## Derivați fenolici - Fungicide din clasa ditiocarbamaților

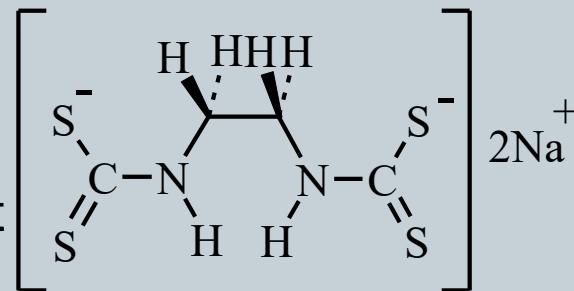
### **Diram**

- Diram N,N-dimetil-ditiocarbamat de sodiu este o substanță cristalină albă, solubilă în apă.
- Se utilizează mai ales pentru tratarea solului și a semințelor.



### **Nabam** (Dithane)

- Nabam (etilen-bis-ditiocarbamat de sodiu) este o substanță cristalină albă, solubilă în apă. Soluția se colorează, stând la aer, în brun-roșcat cu depunere de sulf.



# Fungicide organice



## Derivați fenolici - Fungicide din clasa ditiocarbamaților

**Zineb** (Amabam) - etilen-bis-ditiocarbamat de zinc

- Anionul este identic cu cel al Nabamului.
- Substanța se prezintă ca o pulbere alb-gălbuie, insolubilă în apă, solubilă în solvenți organici uzuali.
- Este instabilă la lumină, căldură, umiditate.
- În mediu alcalin se descompune. Ioni  $\text{Cu}^{2+}$  catalizează descompunerea.
- Zineb este un fungicid foliar utilizat pentru combaterea numeroaselor boli criptogamice ca mana viței de vie, răpanul merilor și perilor, pătarea neagră a frunzelor de trandafir *etc.*

# Fungicide organice



## Derivați fenolici - Fungicide din clasa ditiocarbamaților

### ***Maneb*** (Tersan)

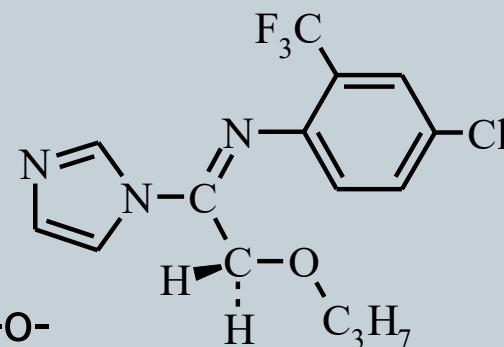
- - etilen-bis-ditiocarbamat de mangan
- Anionul substanței este identic cu cel al Nabam-ului.
- Substanța formează cristale gălbuie insolubile în apă, solubile în solvenți organici uzuali.
- Este instabilă la acțiunea umidității, acizilor și bazelor.

# Fungicide organice

## Derivați fenolici - Fungicide cu heterocicluri

### **Triflumizol** (Trifmin - Nippon Soda Co., Ltd.)

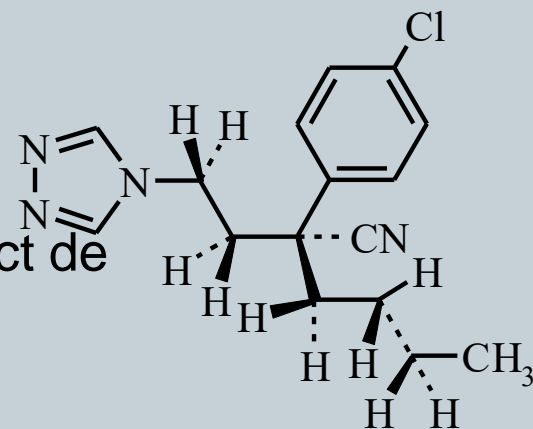
- Din punct de vedere chimic este E-4-cloro-a,a,a-trifluoro-N-[1-(1-H-imidazol -1-il)-2-propoxi-etiliden]-o-toluidină.
- Acțiunea substanței active constă în inhibarea biosintezei ergosterolului.



Triflumizol

### **Myclobutanil**

- (Systhane - produs de firma Rohm - Haas) Din punct de vedere chimic este a-butil-a-(4-clorfenil)-1H-1,2,3-triazol-1-propan-nitril.
- Acțiunea substanței constă în inhibarea biosintezei colesterolului.



Myclobutanil

# Micotoxine



## ✧ Micotoxine

- Această denumire se referă la o clasă de substanțe toxice sintetizate de diferite mucegaiuri.
- Din punct de vedere chimic sunt eteri ciclici sau lactone.
- Moleculele lor conțin carbon, hidrogen și oxigen, mai rar clor (însă nu conțin azot).
- Micotoxinele sunt substanțe cu toxicitate deosebit de avansată. Se disting prin stabilitate termică deosebită.
- Importanța lor în cadrul prezentului curs constă în faptul că micotoxinele pot apărea pe diverse produse mucegăite (cereale, furaje, fructe, făină, alune, tutun *etc.*), depozitate în condiții necorespunzătoare.
- În literatura de specialitate au fost semnalate numeroase îmbolnăviri grave care au fost cauzate de intoxicare cu micotoxine.

# Micotoxine



## ✧ **Micotoxine**

- Unele micotoxinele induc cancer, altele produc afecțiuni pulmonare sau hematologice foarte grave.
- Unul din reprezentanții acestei categorii este cunoscut a fi cel mai cancerigen dintre toate substanțele chimice cunoscute.
- Categoria micotoxinelor cuprinde câteva clase distincte atât din punctul de vedere al structurii moleculare cât și din punctul de vedere al provenienței:
  - ✧ aflatoxine;
  - ✧ ochratoxine;
  - ✧ nidulina și derivații ei;
  - ✧ tricotecene;
  - ✧ sterigmatocistina și derivații ei;
  - ✧ patulina (clavacina).

# Micotoxine



## ✦ Micotoxine

- Având în vedere toxicitatea și stabilitatea lor deosebită, se impune depistarea lor mai ales în produse cu destinație alimentară.
- Controlul analitic al produselor implică următoarele operații de laborator:
  - ✦ extracție (de regulă cu apă);
  - ✦ spălări (cu solvenți organici);
  - ✦ purificare și separare (prin cromatografie în strat subțire sau prin tehnica HPLC);
  - ✦ determinare cantitativă (prin spectrometrie de absorbție optică sau fluorimetrie).

# Micotoxine



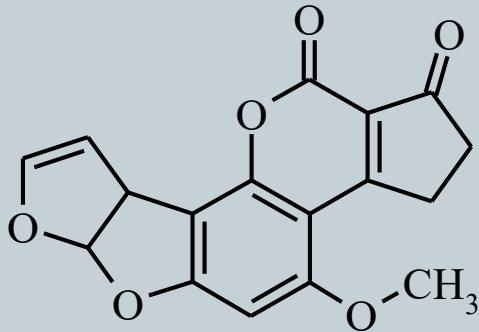
## ✧ Micotoxine - Aflatoxine

- Aflatoxinele sunt substanțe sintetizate de diferite specii de *Aspergillus* (de exemplu de *Aspergillus flavus*).
- Structura lor moleculară conține grupări eterice și lactonice. Sunt substanțe cancerigene.
- Speciile de *Aspergillus* sintetizează patru varietăți de aflatoxine ( $B_1$ ,  $B_2$ ,  $G_1$  și  $G_2$ ).
- La iluminare cu radiație ultravioletă aflatoxinele prezintă fluorescență.
- Numele aflatoxinelor este generat după culoarea fluorescenței pe care o produc. Aflatoxinele  $B_1$  și  $B_2$  produc fluorescență albastră ("**B**leu") iar aflatoxinele  $G_1$  și  $G_2$  produc fluorescență verde ("**G**reen").
- Aflatoxinele sunt solubile în apă și sunt deosebit de termorezistente (se descompun numai în jur de 300°C).

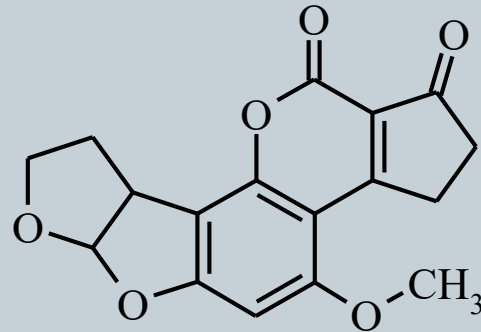


# Micotoxine

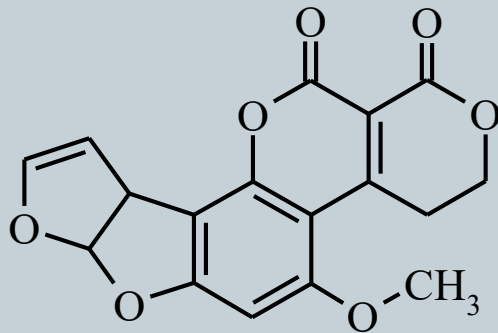
## ✧ Micotoxine - Aflatoxine



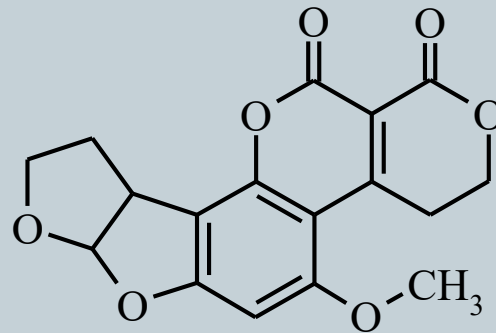
Aflatoxina B<sub>1</sub>



Aflatoxina B<sub>2</sub>



Aflatoxina G<sub>1</sub>



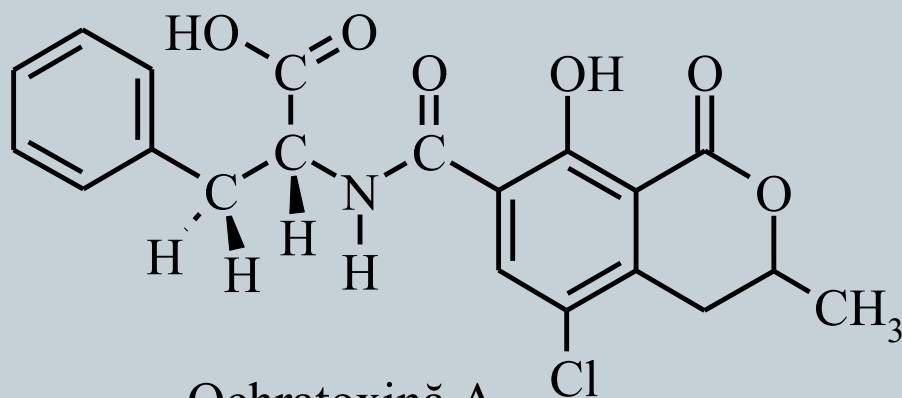
Aflatoxina G<sub>2</sub>

# Micotoxine



## ✧ Micotoxine - Ochratoxine

- Reprezentantul cel mai cunoscut este ochratoxina A sintetizat de specia *Aspergillus ochraceus*.
- Structura moleculară a acestui compus a fost elucidată în anul 1963.



# Micotoxine



## ✧ Micotoxine - Tricotecene

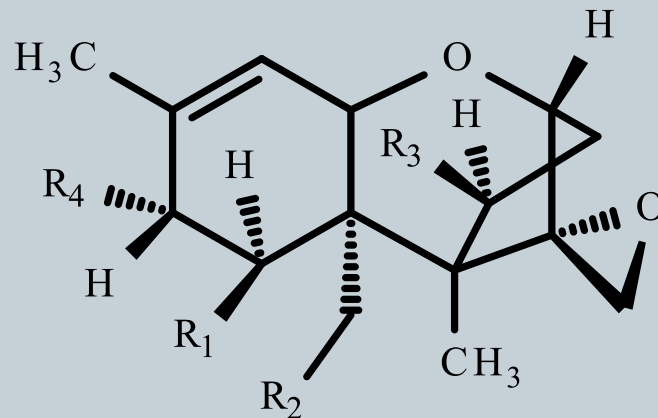
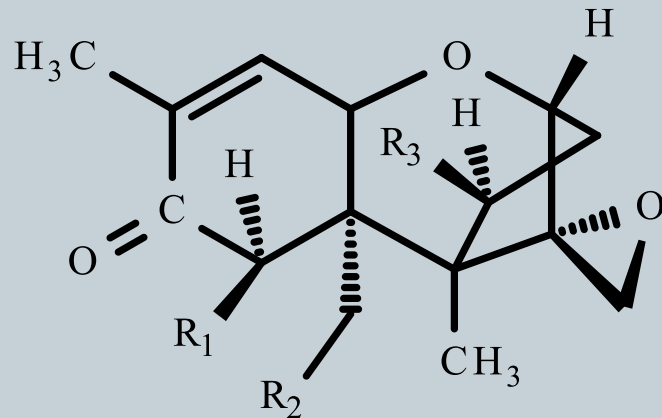
- Se cunosc în prezent aproximativ 40 de reprezentanți ai clasei tricitecenelor.
- Aceste substanțe sunt metaboliți ai mai multor specii de fungi: *Fusarium*, *Tricothecium*, *Mycothecium*, *Cephalosporium*, *Stahybotrys*.
- În țara noastră prezintă pericol mai mare decât aflatoxinele (din cauza climei).
- Produsele pe care se pot dezvolta speciile producătoare de ochratoxine sunt cereale, alimentele pe bază de cereale, legume, fructe.
- Din cele aproximativ 40 de reprezentanți izolați până în prezent, în special 5 prezintă pericol real: Toxina T-2, Nivalenol, Deoxinivalenol, Fusarenon-X și Neosolaniol.

# Micotoxine



## ✧ Micotoxine - Tricotecene

- Tricotecenele provoacă intoxicații acute, vomismente, slăbire, diaree, tahicardie, hipotensiune, colaps.
- La nivelul intestinal produc hemoragii, eroziuni și ulcere.
- Se cunosc și forme subacute de intoxicații: leucopenie, anemie.

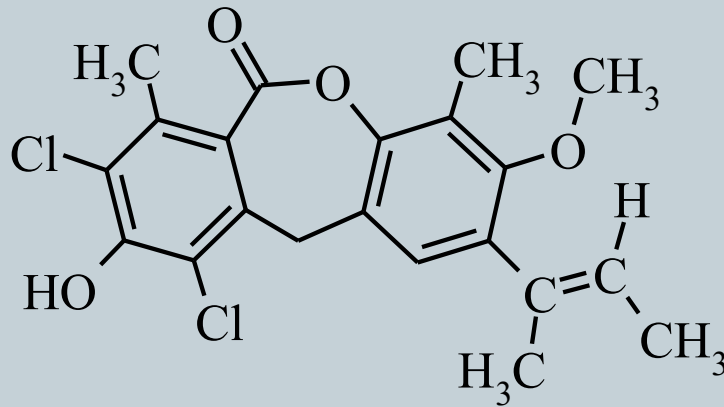


# Micotoxine



## ✧ Micotoxine - Nidulina

- Nidulina este o toxină izolată în anul 1963 din *Aspergillus nidulans*.

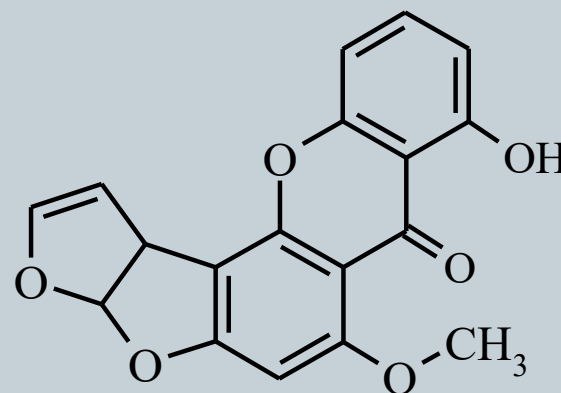


# Micotoxine



## ✧ Micotoxine - Sterigmatocistine

- Aceste toxine sunt biosintetizate de *Aspergillus versicolor*, *Aspergillus flavus* și *Aspergillus nidulans*.
- Structura moleculară a strigmatocistinelor seamănă cu structura aflatoxinei G<sub>1</sub>.
- Reprezentanții mai importanți ai clasei sunt:
  - ✧ 5-metoxi-sterigmatocistină;
  - ✧ 6-metoxi-sterigmatocistină;
  - ✧ dihidro-sterigmatocistină;
  - ✧ dihidro-demetil-sterigmatocistină.
- Sterigmatocistinele produc intoxicații asemănătoare cu cea a aflatoxinei B<sub>1</sub> (sunt compuși hepatotoxici, carcinogeni, mutageni, teratogeni) însă toxicitatea acută a lor este mai redusă decât cea a aflatoxinei B<sub>1</sub>.



# Micotoxine



## Micotoxine - Patulina (Clavacina)

- Patulina este produsul biosintetic al speciilor *Aspergillus clavatus*, *Aspergillus giganteus*, *Penicillium urticae* și *Penicillium expansum*.
- Compusul apare în două forme izomere: S-patulina și R-patulina.
- Cele două forme pot trece una în cealaltă.
- Patulina este instabilă în mediu acid și în mediu alcalin.
- La încălzire rezistă până la 80°C.
- Inhibă diviziunea celulară (blochează mitoza și metafaza) și respirația celulară și tisulară.

