

Disciplina de toxicologie și Disciplina de industria
medicamentelor ale Universității de Medicină și Farmacie
din Tirgu-Mureș

DETERMINAREA UNOR ERBICIDE TRIAZINICE PRIN METODA EXTRACTIVĂ-COLORIMETRICA

Mária Kincses Ajtay, Gyöngyi Dudutz

Derivații 1,3,5-simtriazinici sînt erbicide sistemice cu acțiune selectivă. Se utilizează contra buruienilor anuale și perene din culturile de porumb, viță de vie, plante medicinale și aromatice etc. (1,2). Substanțele prezintă o toxicitate medie față de om și animale (DL_{50} per os pentru șoareci: 1,5-2 g/kg corp; pentru șobolani 3-5 g/kg corp). Fiind toxici celulari, inhibă procesele enzimatice din mitocondrii, blocînd transferul de electroni în lanțul respirator (3). Experimental produc leziuni hepatice și renale. Local prezintă acțiune iritantă asupra mucoaselor și tegumentelor (conjunctivită, bronșită, dermatită) (4,5).

Folosirea lor nejustă ridică unele probleme toxicologice: intoxicații accidentale la om și/sau fitotoxicitate în cazul plantelor cultivate, ce poate provoca distrugerea acestora prin pătări, arsuri și necroze ale frunzelor.

În lucrarea de față ne-am propus elaborarea metodei de determinare cantitativă privind 3 derivați simtriazinici: atrazina (Atr.), simazina (Sim.), prometrina (Pr.), (tabelul nr. 1).

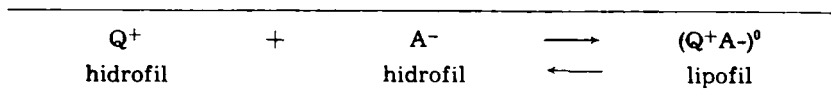
Tabelul nr. 1



	R_1	R_2	R_3
Atrazina (Nikezin PK)	Cl	etilamină	izopropilamină
Simazina (Aktinit DT.)	Cl	etilamină	izopropilamină
Prometrina (Merkazin)	$-SCH_3$	etilamină	izopropilamină

Material și metodă

Am studiat aplicabilitatea metodei colorimetrice extractive „acid dye”, care se bazează pe formarea perechii de ioni liposolubile între derivații simtriazinici cu caracter bazic (Q^+) și diferiți coloranți organici azizi (A^-). Reacția are loc conform ecuației următoare (6,7):



Perechea de ioni formată se extrage cantitativ cu un solvent organic, apoi se descompune prin acidulare și se determină colorimetric colorantul pus în libertate. Ca reactiv am ales azo-colorantul tropeolina OO (Too).

Pentru stabilirea condițiilor optime de lucru am urmărit efectul pH-ului asupra formării perechii de ioni, precum și eficiența unor solvenți extractivi, cum sînt: cloroformul, dicloretanul, clorura de metilen și benzenul. Domeniul de pH corespunzător a fost stabilit prin măsurători potențimetrice, utilizînd metoda formării perechii de ioni în trepte, stabilind în fiecare caz și constanta de formare.

Trasarea curbei de etalonare

Reactivi:

- Sol. etalon 1 ml = 0,2 mg derivat simtriazinic în etanol.
- Sol. tampon Britton-Robinson (sol. ac. acetic 0,04 M; sol. ac. fosforic 0,04 M; sol. acid boric 0,04 M; NaOH 0,2N la pH între valori de 2-6.
- Sol. acid sulfuric 2% în metanol (v/v)
- Sol. tropeolină OO 1% în apă (sare sodică)
- Solvenți organici p.a.

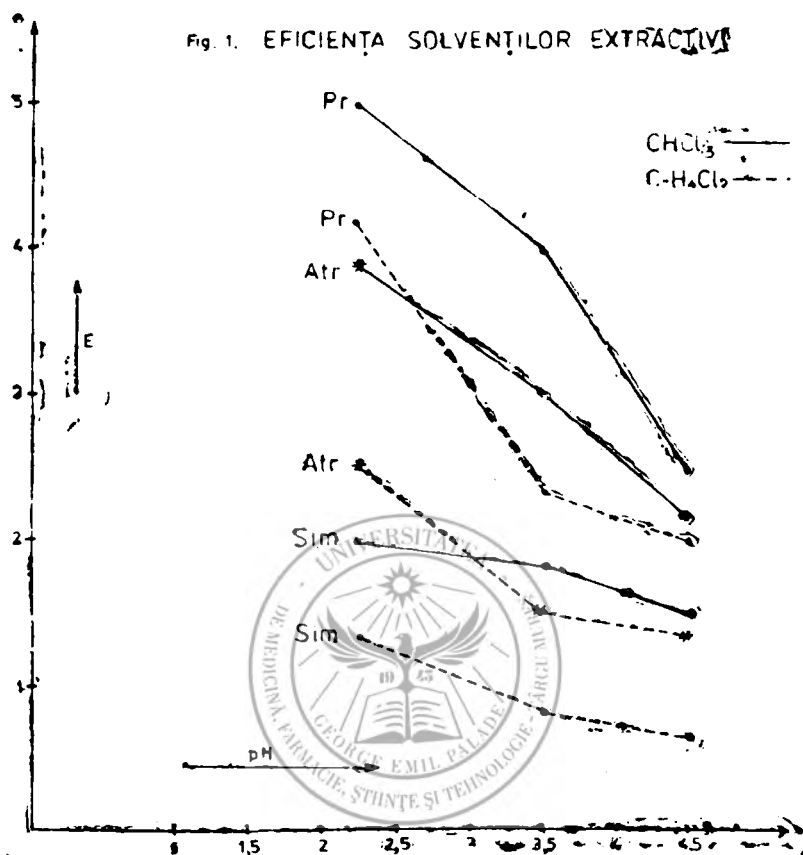
Tehnica de lucru: Într-o serie de pilnii de separare, se măsoară cantități crescînde din soluția de etalon cu concentrații între 50-500 μ g substanță pe probă. Se adaugă 2 ml sol. tampon Britton-Robinson, 0,1 ml sol. tropeolină OO și se completează volumul la 5 ml. După agitare probele se extrag cu cîte 5 ml solvent extractiv. Se separă faza organică, apoi se acidulează cu 1 ml sol. de acid sulfuric în metanol. Se formează o colorație violetă a cărei intensitate se măsoară la Specol (λ 530 nm.) în cuva de 1 cm, față de martor.

Rezultate și discuții

Rezultatele determinărilor arată că formarea compusului liposolubil are loc la valori de pH acid (pH=2-4 pentru atrazina; pH = 2-5 pentru simazina; pH = 2-6 pentru prometrina). pH-ul optim de determinare este de 2,2, obținut cu tampon Britton-Robinson. Felul solventului extractiv folosit determină de asemeni sensibilitatea metodei. Astfel, cloroformul s-a dovedit a fi cel mai eficace pentru extracții, benzenul și clorura de metilen nu au dat rezultate bune (fig. nr. 1).

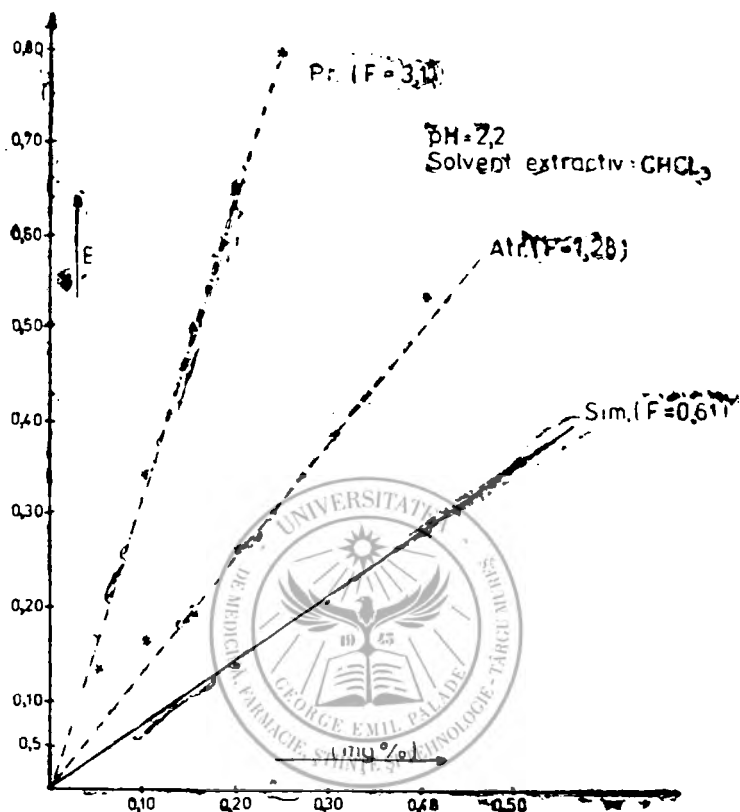
Constantele de formare ale combinațiilor formate (tabelul nr. 2), au fost calculate pe baza constantelor de protonare determinate prin măsurători potențimetrice.

Fig. 1. EFICIENȚA SOLVENȚILOR EXTRACTIVI



Curbele de etalonare ale celor 3 derivați simtriazinici experimentați sint trasate la $\text{pH} = 2,2$ folosind cloroformul, ca solvent extractiv (fig. nr. 2.). Metoda prezintă o bună reproductibilitate, coeficientul de regresie (r) fiind excelent la toate cele 3 substanțe (tabelul nr. 3). Constanta de formare caracterizînd stabilitatea sistemelor substanță — tropeolina 00, s-a dovedit a fi cea mai mare în cazul atrazinei și cea mai mică în cazul prometrinei, dar corespunzătoare în fiecare caz unei extracții cantitative. Sensibilitatea mai avansată a metodei extractive în cazul prometrinei se explică prin liposolubilitatea mărită a produsului format cu Too, în perfectă concordanță cu structura sa chimică (prezența de $-\text{SCH}_3$ izopropilamină).

Fig. 1. CURBELE DE ETALONARE



Tabelul nr. 2

Constantele de formare

(Q+ A-)	10g K ₁	K ₁	1g K ₂	K ₂
Atrazina — Too	13,74	5,5.10 ¹³	13,3	2,00.10 ¹³
Simazina — Too	12,47	2,96.10 ¹²	9,03	1,08.10 ⁹
Prometrina — Too	7	1.10 ⁷	5,80	6,31.10 ⁵

Tabelul nr. 3

Prelucrarea statistică a rezultatelor determinărilor (pH=2,2; solvent: CHCl₃)

Atrazina

$$\pm 0,0258 = (1,09 \pm 0,0812) \times + (0,053 \pm 0,0269) \\ r = \pm 0,99502$$

Simazina

$$\pm 0,0088994 = (0,725 \pm 0,0281247) \times + \\ + (-0,018 \pm 0,0103778) \\ r = \pm 0,997743$$

Prometrina

$$\pm 0,0203199 = (0,00336 \pm 0,00012649) \times + \\ + (-0,096 \pm 0,020976) \\ r = \pm 0,99781$$

Bibliografie

1. Păun E., Dumitrescu A., Verzea M., Cojocaru O.: Tratat de plante medicinale și aromatice cultivate. Ed. Acad. R.S.R., București, 1987, vol. I; 2. Pank F., Eicholz E., Ennet D.: Die Pharmazie (1982), 37,795; 3. Bánki L.: Bioassay of pesticides in the Laboratory Research and Quality Control. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1978; 4. Knoll J.: Gyógyszertan. Medicina, Budapest, 1983, vol. II; 5. Moeschlin S.: Klinik und Therapie der Vergiftungen. Georg Thieme Verlag, Stuttgart — New York, 1981; 6. Gieblemann R.: Die Pharmazie (1985), 40, 7,507; 7. Gieblemann R.: Die Pharmazie (1986), 41, 10, 748.

tri-herbicides; triasinic herbicides; extractive-colorimetric method.

Mária Ajtay Kincses, Gyöngyi Dudutz

**DETERMINATION OF SOME TRIASINIC HERBICIDES BY
EXTRACTIVE-COLORIMETRIC METHOD**

Symtriasinic derivatives are determined by tropeoline 00, the fatsuble (Q⁺A⁻) ion pair being formed in acid medium / pH = 2 /, quantitatively extracted with chloroform. After acidulation the released dye is spectrophotometrically determined. This method affords a sensitiveness of 50-500 µg active substance / sample.