

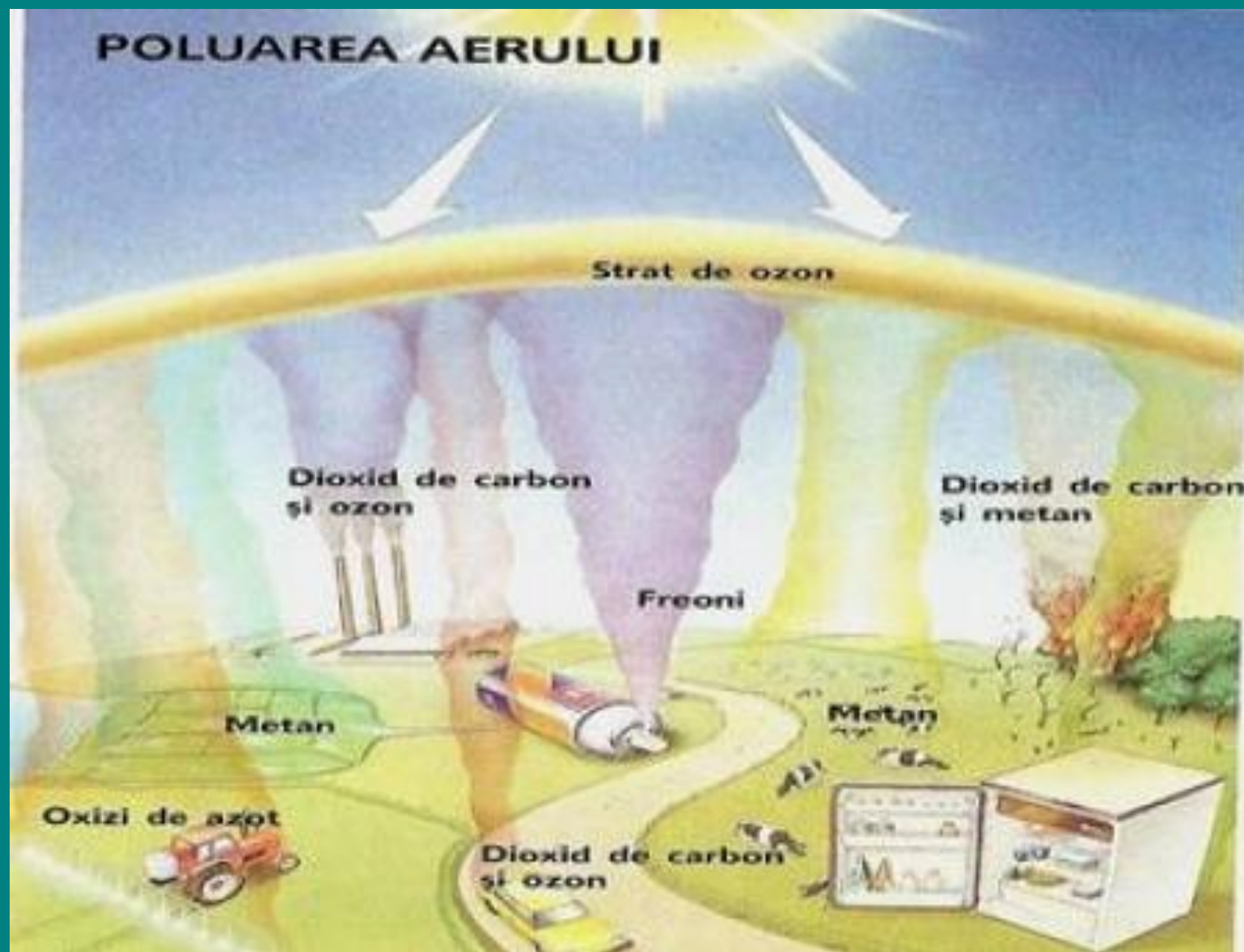
Ecotoxicologie - Introducere

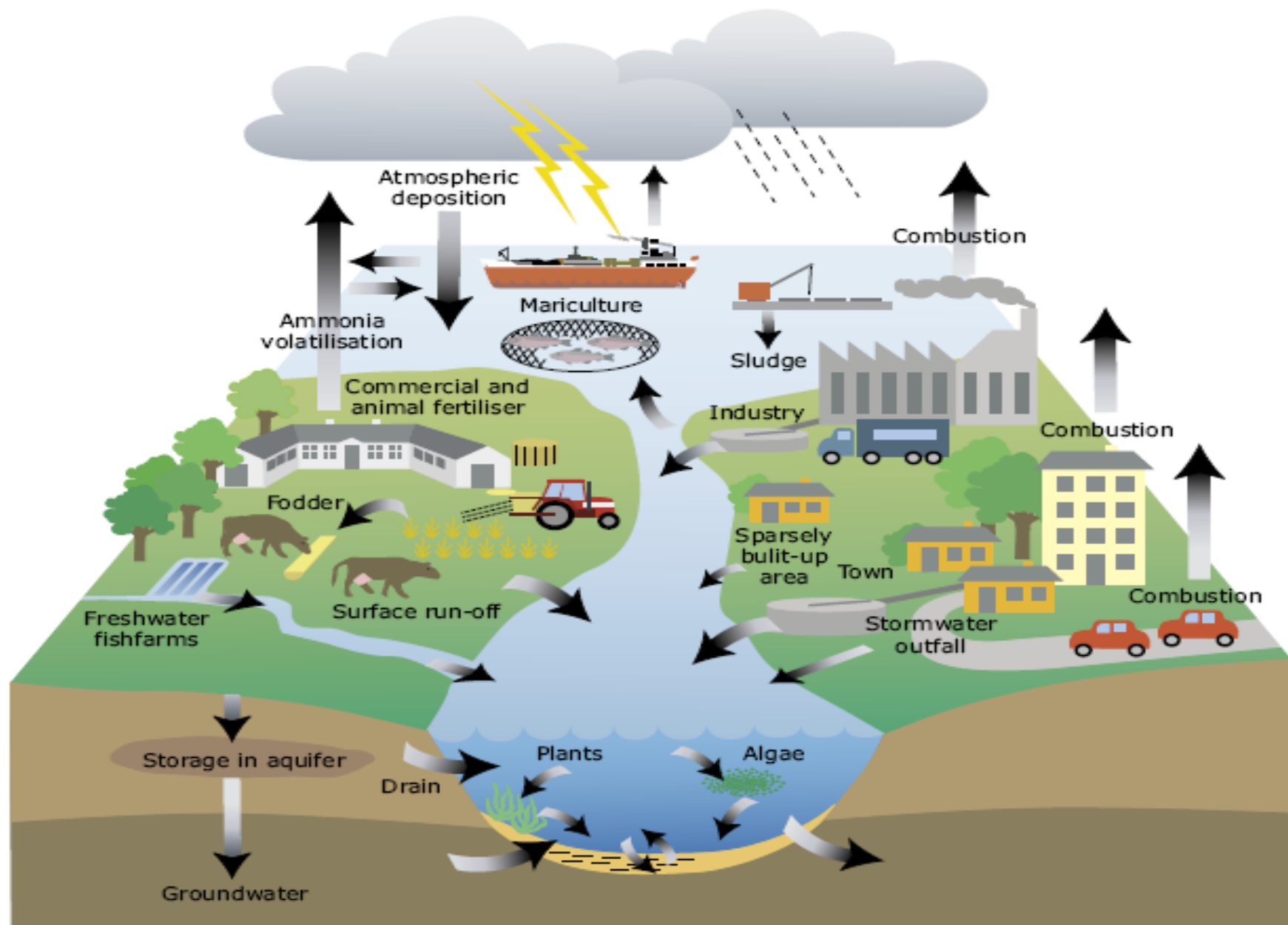
Poluarea accentuată a ecosferei a dus la intensificarea cercetărilor începând cu anii 60 ecotoxicologia.

Aproximativ 200.000 de substanțe chimice sunt sintetizate anual la nivel mondial, iar toxicitatea multora dintre ele este necunoscută. Câteva dintre aceste substanțe sunt utilizate în diferite procese industriale, dar majoritatea ajung în mediul înconjurător. Unele sunt persistente și pot rămâne adsorbite de particulele de sol sau de materia organică, altele pot ajunge în apă, fie prin spălarea solului prin precipitații, fie prin depunerile atmosferice.



POLUAREA AERULUI



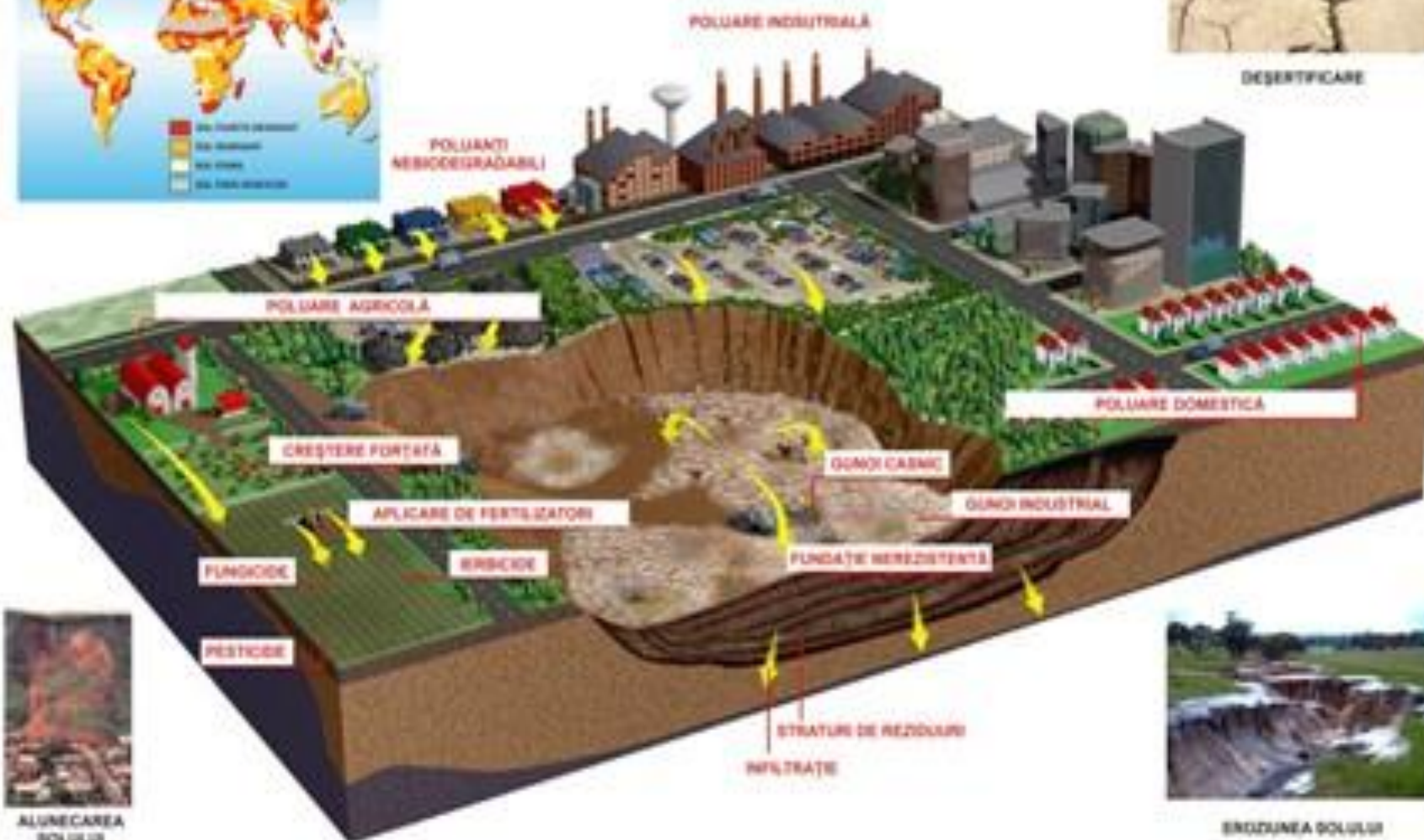


POLUAREA SOLULUI

MAPA DEGRADĂRII SOLULUI

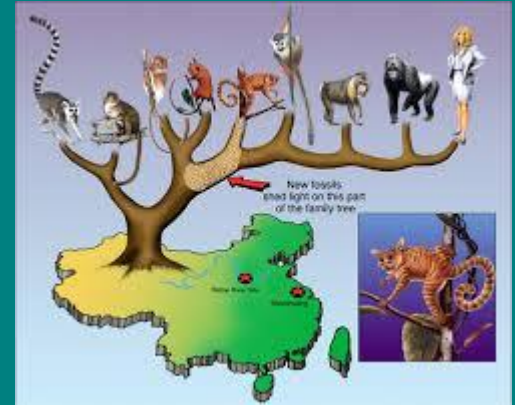


DESERTIFICARE



Ecotoxicologie - Istoric

- Probabil că omenirea a devenit conștientă că viața este prețioasă și este limitată în timp imediat după „coborârea din copaci”. Similar tuturor animalelor, oamenii au învățat repede din greșeli și din otrăvirile accidentale ce este bine să mănânce și să bea pentru ca viața lor să fie în condiții de siguranță.



Ecotoxicologie - Istoric



Momentul conștientizării nu este foarte clar, deși **Padanius Dioscoride** cu aproximativ 2000 de ani în urmă, a introdus termenul de „toxikon” care dervă din „toxon” (săgeți impregnate cu venin). Dioscorides a fost fizician, farmacolog și botanist, de origine greacă și autor a cinci volume privind plantele medicinale, cuprinse în enciclopeia „De Materia Medica”, considerată precursor al farmacologiei moderne.

Ecotoxicologie - Istoric



- Cu 1400 de ani mai târziu, **Paracelsus** (1493 – 1541) a făcut afirmația că „toate substanțele sunt otrăvuri; nu există nici una care să nu fie otravă. Doza corectă face diferența între otravă și medicament”. De la Paracelsus a rămas conceptul „Sola dosis facit venenum” (Numai doza determină toxicitatea), valabil și în zilele noastre.

Ecotoxicologie - Istoric



- Bazele toxicologiei ca știință au fost puse, însă, de **Mathieu Orfila** (1787 – 1853) odată cu elaborarea lucrării intitulată „Toxicologia generală” (1814). Toxicologul și chimistul M. Orfila este cel care a arătat că substanțele toxice trebuie să fie cercetate în primul rând în produsele de origine biologică, precum și în diferite țesuturi și organe, deoarece până atunci specialiștii se limitau la depistarea acestor substanțe în stomac, intestin și vomă.

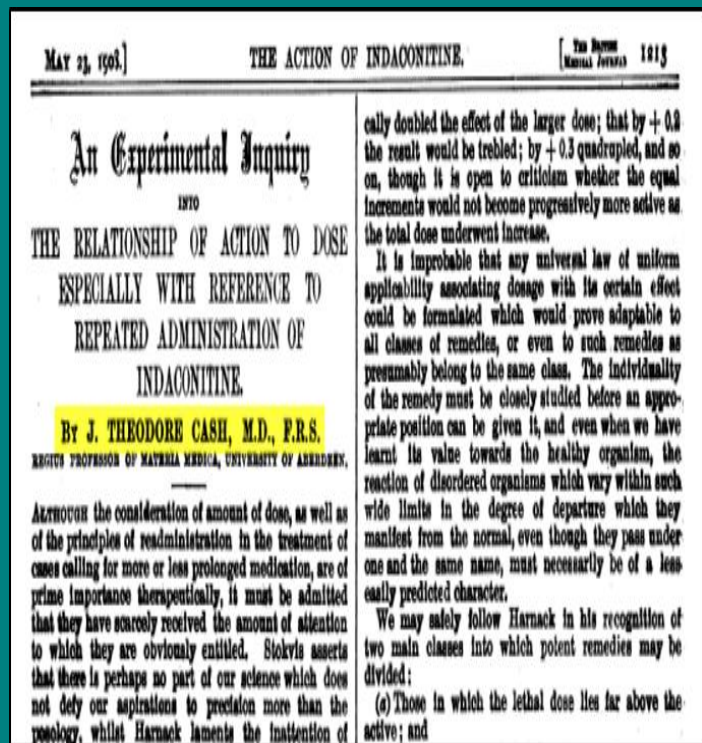
Cunoștințele privind absorbția, distribuția, acumularea și eliminarea substanțelor cu caracter toxic din organism erau destul de reduse în acea perioadă. Prin cercetările sale Orfila a pus bazele toxicologiei medico – legale. În secolul XVIII, cercetările în domeniul toxicologiei s-au intensificat, punându-se la punct numeroase metode de analiză, ca de exemplu tehnica pentru decelarea arseniului

Ecotoxicologie - Istoric



- Ca urmare a dezvoltării ample a industriei chimice de la mijlocul secolului al XIX-lea, au fost sintetizate o gamă variată de noi substanțe chimice al căror caracter toxic nu era cunoscut. Creșterea exponențială a numărului de compuși chimici de sinteză a dus la intensificarea cercetărilor de toxicologie.

Ecotoxicologie - Istoric



Astfel, în 1908, **Theodore Cash** a publicat o lucrare în Jurnalul Medical Britanic în care descrie experimentele efectuate cu privire la relația dintre doza unei substanțe și răspunsul organismului. Chiar dacă aceste studii științifice timpurii au fost importante pentru a stabili doze sigure pentru medicamente, ele s-au aplicat practic foarte puțin pentru studiul impactului compușilor chimici în mediul înconjurător. Abia după încă o jumătate de secol au apărut primele semne de întrebare cu privire la afectarea calității mediului de către substanțele chimice deversate necontrolat și în cantități mari.

Ecotoxicologie - Istoric



- Un progres real pentru protejarea mediului și a organismelor vii, inclusiv a omului, l-a constituit înființarea în **SUA în 1930 a autorității FDA (Food and Drug Administration)**, iar în 1938 a fost aprobată prima lege cu privire la Alimente, Medicamente și Cosmetice.

Printr-un amendament numit „Delaney Clause” (1958) a fost interzisă aprobarea oricărui aditiv alimentar care poate duce la apariția cancerului la om și animale.

Ecotoxicologie - Istoric



- Epoca modernă a toxicologiei cu implicații în protejarea mediului a fost deschisă de **Rachel Carson** prin publicarea cărții „The Silent Spring” în 1962, în care a subliniat faptul că trebuie oprită utilizarea la scară largă și fără discernământ a pesticidelor (în special DDT-ul), dar și a altor substanțe chimice care pot avea impact negativ atât ecologic cât și asupra omului.

Perioada 1965 – 1975 s-a remarcat prin intense investigații cu privire la efectele acute și cronice ale poluanților, în special asupra organismelor acvatice. Astfel, specialiștii din domeniul toxicologic au devenit preocupați și de relațiile dintre substanțele toxice și mediul înconjurător. Aceste relații au căpătat o importanță deosebită mai ales după al doilea război mondial când a urmat o perioadă caracterizată de necesitatea protecției mediului ambiant față de acțiunea agresivă a activităților socio-umane și industriale din care rezultă emisii în atmosferă și mari cantități de reziduuri, multe dintre ele fiind substanțe toxice, nocive pentru organismele vii, terestre și acvatice. Studiind nu doar efectul substanțelor toxice asupra organismului uman ci și comportamentul acestora în mediu, toxicologia se suprapune într-o mică zonă cu ecologia. Astfel, s-a conturat necesitatea apariției unei noi științe care să exploreze efectele substanțelor toxice asupra sistemelor vii, supraindividuale, respectiv asupra populațiilor, biocenozelor, ecosistemelor, până la nivel de biosferă.

Ecotoxicologie - Istoric



- Termenul „*ecotoxicologie*” a fost introdus în 1969 de către **Rene Truhaut**, fiind un derivat al cuvintelor ecologie și toxicologie. În opinia sa, ecotoxicologia studiază efectele adverse ale substanțelor chimice, având ca obiectiv protejarea speciilor din natură și a populațiilor.

În accepțiunea acelor vremuri, ecotoxicologia reprezenta un amestec a două tipuri diferite de cercetare și anume: cercetarea asupra mediului natural (ecologie) și cercetarea cu privire la interacțiunile substanțelor chimice cu organismele vii în individualitatea lor (toxicologie).

Ecotoxicologie - Definiții

- - ecotoxicologia reprezintă o extindere a studiilor substanțelor toxice de la cele periculoase pentru sănătatea umană până la efectul acestora inclusiv transformările biochimice pe care le suferă în diverse medii naturale, precum și efectul lor asupra acestor medii.
- - ecotoxicologia studiază poluanții care amenință sănătatea publică, poluanți prezenți în mediul înconjurător imediat în apropierea omului, și supraveghează intrarea acestora în lanțurile alimentare.
- - ecotoxicologia studiază acțiunea fiziotoxicologică a poluanților asupra organismelor vii.
- - ecotoxicologia studiază poluanții din organisme și ecosisteme și ajută la înțelegerea rolului factorului antropic asupra propagării diverselor substanțe toxice.

Ecotoxicologie - Obiective

- Obiectivul principal al ecotoxicologiei este acela de a preciza modalitățile și mecanismele de contaminare a diverselor ecosisteme și a biosferei de către principalele categorii de substanțe poluante sau toxice, axându-se în special pe circulația și transformările biogeochimice ale poluanților în cadrul ecosistemelor și pe efectele biocenotice ale acestora, precum și perturbările pe care le induc asupra proceselor ecologice fundamentale.

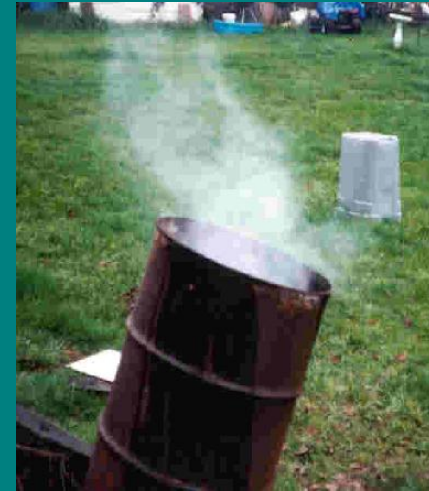
Ecotoxicologie - Limite

- exotoxicologia studiază poluanții direct sau indirect toxici, excluzând importante categorii de poluanți ale căror efecte ecologice nu sunt rezultatul unui fenomen de toxicitate – ca de exemplu micșorarea stratului de ozon ce produce efectul de seră; poluarea termică a apelor, poluarea apelor continentale cu fosfați, etc.
- ecotoxicologia face predicții asupra impactelor potențiale ale unui poluant chimic nou sau a unui efluent complex de origine industrială asupra unui ecosistem (sau a unei fracțiuni a ecosistemului – individ, populație, comunitate).

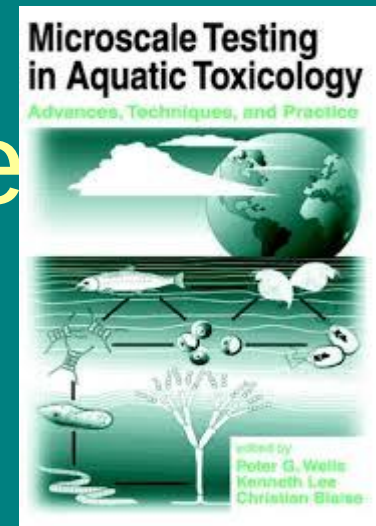


Ecotoxicologia – legături cu alte discipline

- ECOLOGIA
- FIZIOLOGIA
- EVOLUȚIONISM
- ECOLOGIE
- TOXICOLOGIE
- GENETICĂ,
- CHIMIE,
- BIOLOGIE MOLECULARĂ
- EVALUAREA DE RISC
- GESTIONAREA MEDIULUI



Studii ecotoxice



- Se desfășoară fie la nivel de laborator fie în mediul natural.
- La nivel de laborator se pot efectua:
 - teste de toxicitate mono sau plurispecifice
 - lanțuri trofice experimentale
- Aceste teste sunt deosebit de complexe și iau în calcul un număr relativ redus de indivizi. Studiile la nivel de laborator se caracterizează prin reproductibilitatea rezultatelor.
- În mediul natural se pot desfășura studii asupra:
 - unor porțiuni (eșantioane) dintr-un ecosistem natural
 - studii „in situ” pe arii extinse
- În mediul natural studiile sunt pe de o parte complexe, iar pe de altă parte sunt reprezentative pentru populațiile unui ecosistem. Nu pot fi în schimb reproductibile deoarece condițiile de mediu se schimbă permanent.



Substanțele toxice - acumulare

- Bioacumularea unui toxic la nivelul unui organism prezintă 2 aspecte:

1. Răspunsuri comportamentale care duc la :

- a) alterarea performanțelor individuale afectând:

- încrucișarea

- dezvoltarea

- rata de reproducere

- b) impact negativ asupra populațiilor afectând:

- abundența

- distribuția

- structura de vârstă

- c) impact asupra structurii și dinamicii comunităților determinând:

- extincția populației

- reducerea diversității și a biomasei

2. Răspunsuri biochimice și anume:

- a) răspunsuri fiziologice

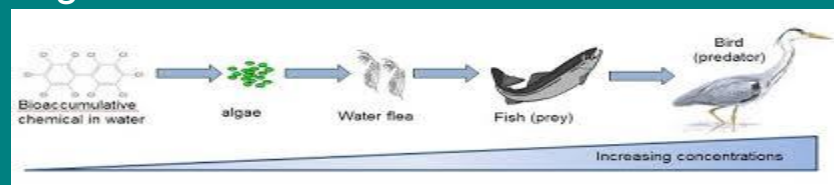
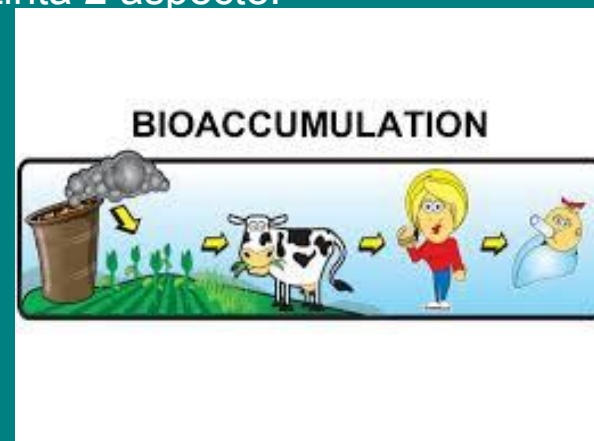
- consumul de oxigen

- asimilația

- excreția

- b) răspunsuri morfologice concretizate prin schimbări morfologice și histologice

Termenii specifici ecotoxicologiei ca și toxicologiei de altfel sunt următorii:



Poluarea – risc major pentru organismele vii



Ecotoxicologia - viitor



- Ecotoxicologia a evoluat într-o știință predictivă care are scopul de a prognoza efectele agenților potențial toxici asupra ecosistemelor naturale și a organismelor vii. În ultima perioadă au fost elaborate o gamă variată de metode noi pentru ecotoxicitatea la nivelul solului, iar baza de date acumulate a devenit impresionantă. Viitorul, atât pe termen scurt cât și pe termen lung, va oferi informații importante despre toate aspectele legate de o acțiune toxică asupra mediului și organismelor vii, iar populația va conștientiza din ce în ce mai mult că mediul trebuie protejat de orice formă de poluare. În următoarele câteva decenii ne putem aștepta la schimbări atât ale aspectelor fundamentale, cât și ale aspectelor aplicate ale ecotoxicologiei



Factorii care influențează toxicitatea

totalitatea condițiilor de care depinde toxicitatea unei substanțe

- 1. factori dependenți de substanță ;**
- 2. factori dependenți de organismul viu.**
- 3. factori dependenți de mediu;**
- 4. factori dependenți de expunerea organismelor**

Factorii de toxicitate dependenți de substanță

- Acțiunea selectivă a substanțelor se explică prin două mecanisme și anume:
- prin modificarea concentrației la locul de contact, care se poate datora absorbției selective, biotransformării, transportului și eliminării;
- prezența sau absența unei ținte specifice sau a unui receptor în sistemul expus care este susceptibil la acea substanță.
- **proprietățile fizico-chimice ale substanței,**
- **tipul de asociere**
- **doză.**

Proprietățile fizico-chimice

- *Natura chimică*
- *Starea de agregare și mărimea particulelor*
- *Concentrația*
- *Starea de ionizare*
- *Solventul*
- *Originea*

Proprietățile fizico-chimice

■ **Natura chimică**

- tipul combinației: organică sau anorganică (ex. compușii anorganici ai arsenului sunt mai toxici decât compușii organici);
- valența (ex. derivații arsenului trivalent sunt mai toxici decât derivații arsenului pentavalent; clorura mercurică este mai toxică decât clorura mercurioasă);
- greutatea atomică și moleculară (toxicitatea crește în paralel cu greutatea atomică și moleculară, ex. alcoolul butiric, cu GM 74, este mai toxic decât alcoolii propilic (GM 60), etilic (GM 46), sau metilic (GM 32);
- structura chimică: substituirea unor atomi sau grupuri de atomi într-o moleculă modifică uneori toxicitatea. Ex. introducerea halogenilor în molecula hidrocarburilor determină creșterea toxicității: metanul (CH_4) este inert, pe când clorura de metilen (CH_2Cl_2) și tetraclorura de carbon (CCl_4) sunt foarte toxice; fixarea unui atom de oxigen pe gruparea aminică scade toxicitatea, formându-se aminooxizi.
- izomeria: izomerii levogiri sunt mai toxici decât cei dextrogiri; izomerii para sunt mai toxici decât cei meta și decât cei orto; izomerul gamma al hexaclorciclohexanului este mai toxic decât ceilalți.

Proprietățile fizico-chimice

- **Starea de agregare și mărimea particulelor**
Starea lichidă și substanțele gazoase, favorizează absorția –toxicitate crescută
- Substanțele solide - amorfă – mai toxică
- - cristalină
- sărurile de bariu solubile sunt mai toxice decât sulfatul de bariu insolubil
- arseniții, mai solubili, sunt mai toxici decât anhidrida arsenioasă

Proprietățile fizico-chimice

■ Concentrația

Concentrația influențează toxicitatea substanțelor care se prezintă sub formă de soluție (ex. acidul sulfuric concentrat este coroziv, iar cel diluat 2–3% este o limonadă acidă cu utilizare terapeutică).

Importantă în cazul substanțelor gazoase

Proprietățile fizico-chimice

- **Starea de ionizare**
- Substanțele sub formă ionizată nu se absorb. Starea de ionizare depinde de pH-ul (gradul de ionizare) și pK-ul (constanta de disociere) a substanței. De exemplu, barbituricele și alcaloizii se găsesc în formă ionizată sau neionizată în funcție de pH și pK. Pentru barbiturice, creșterea pH-ului determină trecerea de la forma liposolubilă la cea hidrosolubilă (ionizată) și scade gradul de absorbție. pH-ul scăzut, din stomac, favorizează existența formei liposolubile (neionizată) și astfel absorbția.

Proprietățile fizico-chimice

- **Solventul**
- Solventul influențează toxicitatea fie prin acțiunea toxică proprie (ex. solvenții pesticidelor), fie prin favorizarea absorbției (situație care se întâlnește atunci când nu se administrează antidoturi nespecifice sau purgative adecvate, de exemplu: lapte, purgative uleioase în intoxicația cu pesticide organoclorurate, organofosforice, fosfor etc.).

Proprietățile fizico-chimice

- **Originea**

- În funcție de originea toxicelor (vegetală, animală, minerală, industrială) se pot întâlni situații specifice care influențează toxicitatea.
- Astfel, la toxicele vegetale, toxicitatea este influențată de **părțile plantei care sunt consumate** (de obicei toxicul se concentrează în rădăcini, semințe), **de stadiul vegetației** (principii toxici se găsesc în cantități mai mari în anumite faze ale vegetației, de exemplu glicosizi cianogenetici, în porumb, în faza de lapte), **de factorii pedoclimatici și meteorologici** (în condiții de secetă, în regiunile de stepă, în unele plante se concentrează glicosizi cianogenetici).
- **La toxicele minerale, toxicitatea poate scădea prin învechire** (ex. cianura de potasiu).

Tipul de asociere

- Asocierile de substanțe pot modifica activitatea acestora în sensul creșterii sau reducerii toxicității. Asocierile pot fi **sinergice** (cresc toxicitatea) sau **antagonice** (reduc toxicitatea).
- **Asocierile sinergice** sunt de mai multe tipuri:
- -**prin însumare** (ex. cocaina și adrenalina);
- -**prin potențare** (ex. compușii organofosforici cu substanțele parasimpatomimetice);
- -**prin favorizarea absorbției** (ex. toxicitatea compușilor pe bază de fosfor crește dacă rația alimentară este bogată în lipide).

Tipul de asociere

- **Asocierile antagonice** diminuează toxicitatea prin efectele de ordin
 - fizic,
 - chimic
 - farmacodinamic.
- Antagonismul poate fi reversibil sau ireversibil
- Antidotismul – caz particular. Ex. taninurile precipită alcaloizii; compușii colinergici sunt antagonizați de atropină; intoxicația cu cupru poate fi prevenită prin administrarea de molibden și invers; cianura de potasiu în combinație cu glucoza este transformată în cianhidrină, produs netoxic.

Doza – factor toxicologic important

- **Doza** este unul dintre factorii de toxicitate cei mai importanți.
- Ea reprezintă cantitatea de substanță care introdusă într-un organism viu provoacă un efect determinat. Doza poate face ca efectul substanței să varieze în limite largi. Doza toxică reprezintă cantitatea de substanță capabilă să determine efecte toxice. Caracterizarea toxicologică a unei substanțe administrate per os sau parenteral se stabilește prin:
 - **doza maximă tolerată (D.M.T.)** – cantitatea cea mai mare de substanță care este suportată de organism fără să apară fenomene toxice;
 - **doza letală (D.L.)** – cantitatea minimă de substanță care provoacă moartea unui animal adult;

Doza – factor toxicologic important

- Datorită variațiilor individuale s-au introdus și valorile:
- • **doza letală zero (D.L.0)** – cantitatea de substanță care determină fenomene toxice grave, dar nu letale;
- • **doza letală 50 (D.L.50)** – cantitatea de substanță care produce efecte letale la 50 din 100 animale de experiență în 24-48 ore;
- • **doza letală 100 (D.L.100)** – cantitatea de substanță care produce efecte letale la toate animalele folosite în experimentul acut de toxicitate;
- • **dozele letale 75 și 25** – sunt rar folosite;
- • **doza minimă letală (D.M.L.)** – cantitatea minimă de substanță care omoară un singur animal din lot;
- **doza letală certă (D.L.C.)** – cantitatea de substanță care produce moartea organismelor în orice situație.

Doza – factor toxicologic important

- Substanțele toxice care pătrund pe cale respiratorie sunt caracterizate prin:
- • **concentrația letală a toxicului în atmosferă (C.L.)** – corespunde aproximativ dozei letale și se exprimă în ppm (mg/m³);
- • **concentrația letală 50 (C.L.50)** – cantitatea de toxic (mg/m³ aer) care produce moartea a 50% din animalele de experiență în decurs de 4 ore;
- • **concentrația letală 100 (C.L.100)** – cantitatea minimă de toxic (mg/m³ aer) din aerul respirat de animalele de experiență care provoacă 100% mortalitate

Doza – factor toxicologic important

- Datorită diferențelor mari ale dozelor toxice, **Hodge** și **Sterner** au clasificat substanțele după DL50 (exprimată în mg/kg) în administrarea orală la șobolani (clasificarea este acceptată și în prezent), astfel:
 - -extrem de toxice (sub 1 mg/kg); alcaloizii din plante
 - -foarte toxice (1-50 mg/kg); pesticide organofosforice și organomercurice
 - -moderat toxice (50-100 mg/kg); unele metalele grele;
 - -puțin toxice (500-5000 mg/kg) aditivi alimentari, nichel, fier;
 - -practic netoxice (5000-15000 mg/kg); aromele alimentare, clorura de sodiu
 - -relativ lipsite de toxicitate (peste 15000 mg/kg). substanțele alimentare.

Indicatori de toxicitate

- În activitatea de reglementare, pentru a stabili limitele de toxicitate se folosesc următorii indicatori:
- **Indicatorul NOEC** (No observed Effect Concentration) – concentrația cea mai mare de substanță toxică la care nu se produce nici un efect observabil. Se mai utilizează și sub denumirea de NOAEC (No Observed Adverse Effect Concentration).
- **Indicatorul LOEC** (the Lowest Observed Effect Concentration) – concentrația cea mai mică de substanță toxică la care se produce un efect observabil, utilizat și sub denumirea de LOAEC (the Lowest Adverse Effect Concentration).
- **Indicatorul NOEL** (No Observe Effect Level) – nivelul sau doza cea mai mare de substanță toxică la care nu se observă nici un efect negativ, sau NOAEL (No Observe Adeverse Effect Level).
- **Indicatorul LOEL** (Lowest Observed Effect Level) – nivelul sau doza cea mai mare de substanță toxică la care se observă un efect negativ, sau LOAEC (Lowest Observed Adverse Effect Level).

Factorii de toxicitate dependenți de organismul viu

- Factorii de toxicitate dependenți de animal sunt:
- Specia;
- Rasa;
- Vârsta;
- Greutatea corporală;
- Sexul;
- Gradul de plenitudine a tubului digestiv;
- Regimul alimentar;
- Starea de întreținere;
- Starea de sănătate;
- Predispoziția;
- Sensibilitatea individuală

Specia

- Speciile reacționează diferit la acțiunea toxicelor.
- De exemplu:
- caii și câinii sunt mai puțin sensibili la morfină decât omul;
- morfina acționează analgetic la om și câine, dar excitant la pisică;
- erbivorele sunt sensibile la acțiunea toxicelor metalice;
- caii sunt mai sensibili la digitalină;
- bovinele sunt mai sensibile la cloroform;
- câinii sunt sensibili la sărurile de mercur, la cantaridă;
- pisicile sunt sensibile la fenol, benzol;
- iepurii sunt rezistenți la atropină;
- oile pot consuma brândușa de toamnă; vacile sunt sensibile la brândușa de toamnă;
- cabalinele sunt sensibile la fenotiazină;
- rumegătoarele mici sunt sensibile la cupru;
- păsările sunt rezistente la cantaridă;
- feriga masculă produce intoxicații grave la cabaline, dar nu și la rumegătoare.

Rasa

- influențează toxicitatea
- rasele perfecționate sunt mai sensibile decât cele primitive (excepție: oile din rasa Merinos sunt mai rezistente la intoxicația cu cupru).
- Șobolanii albi sunt mai rezistenți decât șobolanii cenușii;
- rasa Friză este mai sensibilă la gosipolul din turtele de bumbac decât rasa Jersey;
- câinii de rasă Chaw-chaw tolerează morfina și sunt rezistenți la barbiturice.

Vârsta

- Animalele foarte tinere și cele senile sunt mai sensibile la acțiunea toxicelor
- animalele mai tinere - metabolizarea este mai lentă din cauza activității scăzute a unor sisteme enzimatice
- animalele senile, deficitul de metabolizare se datorează afectării morfofizologice a principalelor organe de metabolizare (ficatul și rinichii), afectare generată de vârstă.

Greutatea corporală

- În cadrul aceleiași specii, un animal mic necesită o cantitate mai mare de toxic pentru a răspunde în același mod cu unul mai mare, deoarece procesele de ardere și de eliminare sunt mai mari.

Sexul

- Femelele sunt mai sensibile. Gradul de toxicitate se corelează cu metabolizarea. Astfel, de exemplu, stricnina la șobolanii femele este detoxifiată mai lent în microzomii hepatici decât la șobolanii masculi; parationul este metabolizat mai rapid în paraoxon (metabolit foarte toxic) la femele, comparativ cu șobolanii masculi.
- Diferențele de sensibilitate și metabolizare apar la pubertate, ceea ce conduce la presupunerea că sunt dependente de hormonii sexuali

Gradul de umplere a tubului digestiv

- Absorbția și, deci, toxicitatea, sunt cu atât mai mari cu cât tubul digestiv este mai gol. Conținutul alimentar influențează toxicitatea prin interacțiunea cu substanțele, determinând fenomene fizice de absorbție sau solubilizare, precum și fenomene chimice ca precipitarea și neutralizarea (exemple: solubilizarea fosforului de către substanțele grase, precipitarea alcaloizilor de către taninii alimentari).

Regimul alimentar

- poate proteja față de toxice sau poate accentua toxicitatea. Un regim hipoproteic, prin scăderea sintezei enzimelor microzomale de detoxicare prin aport redus de azot, crește toxicitatea organocloruratelor, organofosforicelor, erbicidelor
- regimul hiperproteic protejează ficatul animalelor (de exemplu, a celor care au fost tratate cu cantități mici de aflatoxină) și detoxificarea se face mai rapid.

Regimul alimentar

- Regimul lipsit de lipide cât și cel hiperlipidic scad activitatea enzimelor microzomale (de exemplu, a celor care metabolizează hexobarbitalul), crescând toxicitatea.
- Regimul hiperglucidic crește toxicitatea pesticidelor prin influența negativă asupra digestiei și absorbției aminoacizilor, dar are un efect benefic în intoxicațiilor cu uree, cianuri.
- Aportul vitaminic influențează toxicitatea datorită rolului de cofactori ai enzimelor de metabolizare a toxicelor. vitaminele complexului B au efect protector în intoxicația cu plumb.
- Aportul mineral influențează toxicitatea în unele cazuri. Regimul alcalin crește toxicitatea lupinului, regimul declorurat favorizează absorbția bromurilor, aportul de seleniu scade toxicitatea mercurului, **carența în calciu favorizează intoxicația cu tetraclorură de carbon, crește toxicitatea plumbului.**

Starea de întreținere și starea de sănătate

- Animalele cu leziuni organice,
- în special hepatice, datorită reducerii vitezei de metabolizare
- renale, datorită reducerii ratei de eliminare, sunt mai sensibile. Deshidratarea crește sensibilitatea la compuși hidrosolubili de plumb, seleniu, datorită scăderii ratei de metabolizare în microzomii hepatici, fără să scadă cantitatea de proteine microzomale.

Predispozițiile individuale

- sunt determinate de starea sistemului nervos și a sistemului neuro-endocrin
- oboseala, distonia neurovegetativă cresc sensibilitatea la acțiunea toxicelor;
- tiroidectomia crește sensibilitatea iepurelui la arsenobenzol,
- suprarenalectomia crește sensibilitatea șobolanilor la morfină, veratrină (suprarenala intervine în producerea de glutathione care este un factor important în oxido-reducere, deci detoxifiere).

Predispozițiile individuale

- Sensibilitatea individuală
- Hipo sau hipersensibilitatea individuală pot fi congenitale sau câștigate.
- **Hipersensibilitatea congenitală** (idiosincrazie) este de ordin individual sau familial și reprezintă susceptibilitatea exagerată a unor indivizi la anumite substanțe ca: sulfamide, antibiotice, iod, ioduri, chinină. Se datorează unor deficiențe enzimatică și se manifestă sub formă de erupții cutanate, cistite, corize.
- **Hipersensibilitatea dobândită** (anafilaxia) se datorează unui proces de imunitate dobândită în urma introducerii în organism a unor cantități mici, dar repetate de toxice vegetale (ricin) sau animale (veninuri) care au proprietăți antigenice
- Cea mai gravă manifestare este șocul anafilactic care poate să apară la câteva minute de la administrarea substanței se constată pierderea cunoștinței, colaps, moarte.

Predispozițiile individuale

- **Hiposensibilitatea congenitală** este legată de specie, rasă, factori genetici și individuali. De exemplu, hiposensibilitatea iepurelui la atropină, hiposensibilitatea puilor la cantaridă. Aceste specii dispun de mecanisme enzimatice care distrug toxicul.
- **Hiposensibilitatea dobândită** este consecința diferitelor mecanisme, precum obișnuința (apare ca urmare a administrărilor repetate – fenomenul de mitridatism, care determină formarea în tubul digestiv a unor bariere de absorbție, de exemplu pentru arsen, sau se produce o adaptare la toxic, de exemplu celula nervoasă se adaptează la morfină), filaxia (reprezintă protecția organismului față de o substanță sub acțiunea altei substanțe, de exemplu, sparteina este filactizantă față de veninul de viperă), imunitatea (se instituie față de toxicele cu proprietăți antigenice: ricina, veninul de șarpe, veninurile animale).

Factori de toxicitate dependenți de mediu

- Factorii de mediu, cum ar fi **temperatura, pH-ul, umiditatea** etc, pot să afecteze toxicitatea poluanților în diferite moduri.

Temperatura

- Modificări ale temperaturii mediului ambiant afectează metabolismul xenobioticelor la animale. De exemplu, rata de intensificare a reacțiilor chimice odată cu creșterea temperaturii. **Pentru pești**, o creștere a temperaturii duce la asimilarea mai rapidă a deșeurilor și, prin urmare, epuizarea rapidă a oxigenului. Peștii și alte forme de viață acvatică pot trăi numai în anumite domenii de temperatură. În cazul metalelor, toxicitatea poate crește, fie cu o creștere sau o scădere a temperaturii ambientale. Temperatura afectează, de asemenea, **răspunsul vegetației** la poluarea aerului. În general, sensibilitatea plantelor la oxidanți crește odată cu creșterea temperaturii, până la 30°C. Plantele de soia sunt mai sensibile la O₃ atunci când se dezvoltă la 28°C, indiferent de concentrația O₃.

pH-ul

- Menținerea unui anumit pH în fluidele corporale este critic pentru bunăstarea animalelor și a oamenilor. Influența pH-ului asupra toxicității agenților chimici variază în funcție de organismul viu, dar și funcție și agentul chimic. De exemplu, **pH-ul lichidelor** corpului uman și al animalelor trebuie să fie menținut la valori foarte aproape de **7,4**, pentru ca metabolismul organismului să funcționeze în mod corespunzător, deoarece cele mai multe enzime ale corpului funcționează cel mai bine când pH rămâne în jurul valorii neutre. Disponibilitatea plantelor de a prelua metalele din sol variază foarte puternic cu pH-ul solului. Creșteri ale acidității (pH-ul scade) sporește mobilizarea metalelor în sol. Totuși, precipitațiile acide pot crește foarte mult disponibilitatea plantelor pentru unele metale toxice, cum ar fi aluminiul.

Umiditatea

- Sensibilitatea plantelor la poluanții atmosferici crește odată cu creșterea umidității relative. De exemplu, umiditatea relativă ridicată contribuie la apariția afecțiunilor acute ale vegetației forestiere cauzate de dioxid de sulf (SO_2). De asemenea efectele dăunătoare ale O_3 și dioxidului de azot (NO_2) asupra vegetației au fost determinate ca fiind mai mari atunci când umiditatea relativă este mare. Un efect similar a fost găsit și în cazul acțiunii toxice a fluorurilor asupra gladiolelor care au prezentat o sensibilitate mai mare la fluor când umiditatea relativă a crescut de la 50 la 80%.

Factori dependenți de expunerea organismelor

- Răspunsurile unui organism, la stresul, cauzat de substanțele toxice sunt dependente de **durata expunerii**.
- Modul de expunere **continuu sau intermitent** ale plantelor sau animalelor la substanțe toxice, precum **și nivelul de activitate al unui animal expus** sunt, de asemenea, importante în influențarea toxicității unui poluant.
- expunerea continuă este mai dăunătoare decât expunerea intermitentă, cu condiția ca alți factori să rămână constanți.
- De exemplu, șobolanii expuși la ozon (O₃) în mod continuu, pentru o perioadă suficient de mare pot dezvolta edem pulmonar. Cu toate acestea, în cazul în care animalele sunt expuse la aceeași doză de O₃, dar administrată intermitent, poate să nu apară nici un edem pulmonar.

Factori dependenți de expunerea organismelor

- Există patru modalități de expunere a organismelor la acțiunea substanțelor chimice și anume:
 - ☐ Expunere acută;
 - ☐ Expunere subacută;
 - ☐ Expunere subcronică;
 - ☐ Expunere cronică.

Expunere acută

- În expunerea acută, organismele vii sunt în contact cu o substanță toxică la o singură administrare sau la mai multe administrări într-un timp foarte scurt (câteva ore sau zile). Pentru a testa toxicitatea acvatică a unor substanțe, expunerea acută este de până la 96 ore a organismelor din apă. La testele de toxicitate asupra mamiferelor, expunerea acută poate fi pe cale orală, prin aplicare pe dermă, intravenoasă sau prin inhalare în cazul compușilor gazoși. Expunerea acută la anumite substanțe toxice care se absorb rapid, produce efecte imediate, dar pot să apară și efecte întârziate cum sunt cele care rezultă în urma unei expuneri mai îndelungate.

Expunere subacută

- Expunerea subacută înseamnă o expunere zilnică sau frecventă a organismelor vii la o substanță timp mai mult de o lună.

Expunere subcronică

Expunere cronică

- Expunerea subcronică se referă la un timp de 1 -3 luni, iar cea cronică, un timp mai mare de trei luni în care organismele sunt expuse la concentrații scăzute de substanță toxică care este administrată periodic sau permanent.
- În urma unei expuneri cronice, toxicitatea se poate manifesta dacă substanțele se acumulează, dacă efectele sunt ireversibile sau dacă refacerea organismului este redusă sau nulă între două expuneri. Ca o trăsătură generală, se apreciază că modul de expunere la acțiunea substanțelor toxice influențează procesele cinetice și metabolice cum ar fi: adsorbția, absorbția, biotransformarea, distribuția și determină toxicitatea acestora.

La Multă An!

Primăvară frumoasă!

Felicitari



PRINCIPALELE CATEGORII DE SUBSTANȚE TOXICE

METALE GRELE

PESTICIDE

COMPUȘI BIFENIL POLICLORURAȚI

COMPUȘI BIFENIL POLIBROMURAȚI

DIOXINE ȘI BENZOFURANI

COMPUȘI ANORGANICI GAZOȘI

COMPUȘI ORGANICI VOLATILI

PULBERI

TOXINE

ADITIVI ALIMENTARI

METALE GRELE

- **Sursele naturale** de metale grele sunt reprezentate de rocile magmatice și sedimentare, eroziunea și formarea solurilor, erupțiile vulcanice etc.
- **Sursele antropice** de metale grele sunt reprezentate în general de activitățile industriale (mineritul, scurgerile urbane, emisiile industriale, apele uzate etc) și agricole (fertilizatorii și substanțele utilizate pentru combaterea bolilor și dăunătorilor la plantele de cultură).

METALE GRELE

- **metalele esențiale** necesare organismelor vii :
- metale grele – cobalt, cupru, fier, mangan, molibden, zinc și în cantități foarte mici crom și vanadiu;
- metale ușoare care de obicei se întâlnesc în cantități mari – calciu, magneziu, sodiu și potasiu.
- **metale grele toxice** sunt plumbul (Pb), cadmiul (Cd), mercurul (Hg), nichelul (Ni), arseniul (As)

Ecotoxicologia plumbului

- Plumbul este un metal greu ce rar se găsește în scoarța pământului sub formă de plumb elementar.
- Este mult mai frecvent sub formă de compuși
- (PbS —galenă, PbSO_4 —angelezită, PbCO_3 —ceruzită).
- Este solubil în apa moale mai mult decât în apa dură.
- Forma anorganică este mai frecventă decât forma organică.

Sursele de plumb

- **Sursele de plumb pot fi:**
- **naturale** (rocile naturale: ceruzită, galenă; solul, praful, aerosolii de săruri marine, incendiarea pădurilor)
- **antropogene** (arderea combustibililor fosili, combustia benzinei cu Pb, arderea deșeurilor solide, arderea lemnului, minele de Pb, industria primară de metale neferoase, industria secundară de metale neferoase, industria vopselelor, industria cauciucului, industria maselor plastice colorate, industria fierului și oțelului, fabricile de reciclare a bateriilor, fabricile de radiatoare, fabricile de ceramică colorată, fertilizantii fosfatici).
- Sursele naturale sunt mai puțin importante în timp ce sursele antropogene sunt majoritare.

Sursele de plumb pentru atmosferă

- Surse antropogene, reprezentate de:
- produșii rezultați din combustia benzinei cu Pb (tetraetil de plumb),
- combustia carbunelui,
- petrolului,
- emisiile industriei contaminante
- Sursele naturale, reprezentate în special de praful dispersat în atmosferă (roci, vulcani).

Sursele de plumb pentru sol

- se acumulează plumb ca urmare a activităților antropogene:
- reziduuri ale industriei miniere: ape de mină; steril,
- Pb din atmosferă,
- aplicarea nămolurilor de la canalizare pentru terenurile agricole,
- dejecții,
- rampele de deșeuri menajere,
- gloanțele utilizate la vânătoare,
- depozite de cenușă

Sursele de plumb pentru mediul acvatic

- origine antropogenă
- Principalele surse sunt:
- apele reziduale provenite de la industriile contaminante,
- apele uzate menajere,
- nămolurile de la stațiile de epurare,
- infiltrații din solul contaminat cu plumb,
- lixivierea cenușii rezultate din arderea combustibililor

Cinetica și transformările plumbului în mediu

- Dacă nu este perturbat, plumbul este, practic, imobil
- Emis în atmosferă trece în apă și sol, între compartimente existând un flux continuu.
- Compușii organici suferă reacții fotochimice în urma cărora rezultă PbO și radicali organici.
- Plumbul se fixează pe particule solide sau apoase (nori, ploi); sub formă de depuneri uscate sau umede, ajunge pe sol, ape, plante.

Cinetica și transformările plumbului în mediu

- Particulele din atmosferă se disipează pe sol.
- Gradul de dispersie depinde de:
 - concentrația în aer,
 - mărimea particulelor (particulele mici se raspândesc pe o arie mai mare),
 - direcția și intensitatea vântului,
 - caracteristicile suprafeței solului (suprafețele rugoase rețin mai mult).

Cinetica și transformările plumbului în mediu

- În sol este reținut în stratul superficial, găsindu-se sub trei forme:
- dizolvat labil (Pb^{2+} , PbO_4^{2-} , PbCO_3),
- dizolvat legat (de coloizi sau complexe puternice)
- sub formă particulată.
- Forma labilă provine în majoritate din atmosferă prin antrenare umedă (ploi, zăpadă). Forma particulată și legată provine din efluenții urbani sau de la mine.

Cinetica și transformările plumbului în mediu

- În apele acide frecvent este forma dizolvată: PbSO_4 , PbCl_4 , Pb^+ , Pb^{2+} , $\text{Pb}(\text{OH})_2$.
- În apele alcaline mai frecvente sunt formele anionice (carbonat, hidroxid). Plumbul este biodisponibil și mai solubil în cazul pH-ului acid.

Plumbul în ecosistemul acvatic

- Bioacumularea în plantele acvatice
- Plumbul este preluat de plante în forma ionică.
- Disponibilitatea pentru plante depinde de: compusul de plumb, pH-ul scăzut, duritatea apei, cantitatea și natura suspensiilor
- toxicitatea plumbului, la plantele acvatice depinde de:
 - - factorii de mediu ce permit disponibilitatea Pb;
 - - mecanismul preluării (din sediment se preiau cantități mai mici);
 - - mecanismul translocării și depozitării (sunt plante care depozitează Pb insolubil).

Plumbul în ecosistemul acvatic

- Bioacumularea în animalele acvatice
- Plumbul este preluat prin apă și hrană. Nivelul acumulării depinde de:
 - concentrația în mediul acvatic (corelație directă),
 - pH-ul mediului (corelație inversă),
 - duritatea apei (prezența calciului scade nivelul acumulării)
 - nivelul suspensiilor organice (corelație inversă).

Plumbul în ecosistemul acvatic

- Compușii organici se acumulează în lipide.
- Nivelul acumulării este superior compusilor anorganici.
- Nevertebratele sunt mari acumulate de Pb (de exemplu, la dafnii se acumulează în exoschelet).
- La vertebrate, concentrațiile uzuale în organe sunt de 30 $\mu\text{g}/100\text{ ml}$ sânge, 10 ppm SU în ficat, 20 ppm SU în rinichi.
- În zonele poluate concentrațiile în organe sunt mai crescute.
- Toxicitatea plumbului la animalele acvatice este influențată în primul rând de prezența în mediu a altor contaminanți, care pot acționa sinergic sau antagonic.

Efectele toxice și ecotoxicologice

- **La plante:** afectarea membranei celulare, perturbarea mitozei, inhibarea ATP, inhibarea sintezei proteice, inhibarea creșterii, inhibarea respirației, inhibarea fotosintezei.
- **La animalele acvatice:** inhibarea dehidratazei acidului aminolevulinic (ALAD) care intervine în sinteza hemului (refacerea durează 3–11,7 săptămâni), inhibarea hem-sintetazei responsabilă de încorporarea Fe^{2+} în protoporfirină pentru producerea hemului, anemie. De asemenea este inhibată și ALAD din creier, splină, ficat, rinichi, maduva osoasă.

Plumbul în ecosistemul terestru

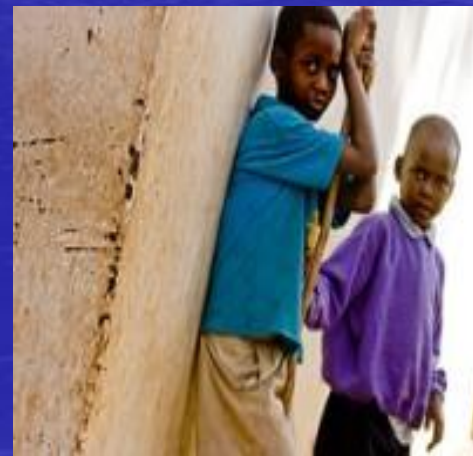
- Bioacumularea
- Plantele terestre preiau plumbul din sol (mai puțin) și din atmosferă (mai mult), prin stomate. Cantitatea acumulată depinde de:
 - concentrația în atmosferă,
 - mărimea particulelor
 - condițiile climatice (iarna mai puțin , vara mai mult).
- Lichenii acumulează concentrații crescute de plumb și sunt considerați indicatori ai poluării atmosferice
- Nevertebratele din sol (râmele) acumulează concentrații crescute. Sunt bioindicatori. La vertebrate (păsări, mamifere), acumularea depinde de distanța de sursă, specificul hrănirii și de durata expunerii.

- Kabwe, Zambia
- **Persoane afectate** : 255 000
- **Poluanti** : Plumb, cadmiu
- **Sursa** : Minele de extractie a plumbului si procesarea acestuia
- Kabwe este, concomitent, al doilea oras al Zambiei si primul oras din lume in topul poluatorilor cu plumb. Ca rezultat direct, intregul oras este contaminat cu metale grele, dintre care plumbul si cadmiul sunt cele mai des intalnite. Generatii intregi de copii din Kabwe se scaldă (inca din anul 1902 cand a inceput exploatarea plumbului), in raul din apropiere, unde este deversat minereul de plumb. Toti copiii din oras sunt contaminati cu plumb, fapt ce duce la afectiuni ireversibile ale creierului si nervilor. Testele de sange efectuate copiilor din Kabwe au adus rezultate incredibile: copii prezentau peste 50 de micrograme de plumb la un decilitru de sange, inregistrandu-se cazuri in care unii copii prezentau peste 100 micrograme de plumb la decilitru...



Intoxicatie cu plumb - 2010

- Tragedie fără precedent in Nigeria. Aproximativ 400 de copii si-au pierdut viata, din cauza otrăvirii cu plumb. Alte 30.000 de persoane ar putea fi contaminate.



Efectele toxice ale plumbului asupra omului

- Plumbul afectează în primul rând sângele, și apoi prin țesuturile moi, și țesutul osos. Oasele și dinții adulților conțin mai mult de 95% din cantitatea totală de plumb existentă la un moment dat în organism.
- inhibă hematopoieza
- Efectele plumbului asupra tractului gastro-intestinal includ greață, anorexie, și crampe abdominale severe asociate cu constipație. Intoxicația cu plumb se manifestă și prin dureri musculare și dureri articulare, afecțiuni pulmonare, dificultate în respirație, și boli cum ar fi astmul, bronșita și pneumonia.
- Organul țintă principală pentru plumb este sistemul nervos central (SNC). Plumbul poate provoca daune permanente la nivelul creierului și a sistemului nervos, determinând retard mintal și modificări de comportament.

Ecotoxicologia cadmiului

- component al scoarței terestre
- se găsește în concentrații mai mici de 10 ppm
- metal greu foarte toxic

Sursele de cadmiu

- **naturale :**
- roci naturale (0,02-02 ppm),
- roci sedimentare (0,1-25 ppm),
- minereurile de Zn (200-14000 ppm),
- minereurile de Pb, Cu (500 ppm),
- materii prime ale industriei cimentului (2 ppm),
- vulcani (820 tone/an),
- oceanul planetar (5-100 ng/l),
- padurile incendiate (1-70 tone/an)

Sursele de cadmiu

- **Sursele antropice** cuprind :
 - minele de metale neferoase;
 - topitoriile de Cd, Cu, Ni;
 - industriile producatoare de Cu, Ni, Fe, otel, ciment;
 - arderea combustibililor fosili;
 - fertilizanti minerali (fosfati, superfosfatii);
 - incinerarea deșeurilor urbane;
 - dejectiile animalelor utilizate la fertilizarea organică.

Sursele de cadmiu

- **Sursele de cadmiu pentru mediul acvatic**
- În apă cadmiul pătrunde prin eroziunea solului, precipitații, depunere de aerosoli proveniti de la industrii
- **Sursele de cadmiu pentru sol**
- În sol cadmiu ajunge din industriile contaminante, fertilizantii chimici superficiali, dejectiile de animale utilizate pentru fertilizare, combustibilii fosili rezultați prin incinerare, vegetația. Emisiile de cadmiu ajung în sol în proporție de 80–90%, rezultând compusi stabili cu argile, Mn, oxizii de Fe. Din cantitatea ajunsă în sol, 84–96% rămâne în sol, iar restul se întoarce în aer sau apă. În general cadmiul nu are o mobilitate mare.
- **Sursele pentru atmosferă**
- În atmosferă cadmiul ajunge de la emanatiile industriei de metale neferoase (în special Cu, Ni), de prelucrare a fierului și oțelului, din arderile de deseuri solide și din incendiile forestiere.

Cadmiul în ecosistemul acvatic

- Cadmiul se găsește în cantități mai mari în apele dulci decât în cele marine
- Bioacumularea
- Macrofitele și fitoplanctonul acumulează cadmiu în cantități mari
- Gradul de acumulare în plante depinde de specie și de țesutul organelor interne. De exemplu, la algele filamentoase 1,4–3,9 $\mu\text{g/g}$, la macrofite 0,1–16 $\mu\text{g/g}$ SU. În plantele acvatice marine cadmiul se acumulează mai mult în radacini și mai puțin în tulpină.

Cadmiul în ecosistemul acvatic

- Nevertebratele ierbivore sau care se hranesc cu detritusuri acumuleaza cantitati mai mari de Cd în hepatopancreas și tubul digestiv decât în exoschelet, musculatura abdominala sau viscere
- La pești, cadmiul este preluat prin branhii din planctonul contaminat. El se acumulează preferential în viscere, dar si în musculatură, în cazul contaminării puternice a habitatului

Cadmiul în ecosistemul acvatic

- Bioconcentrarea și bioamplificarea
- Cadmiul se bioconcentrează diferit în organismele animale.
- La plantele macrofite se poate ajunge la valori de aproape 50 de ori mai mari,
- la pești aproape 100 de ori,
- la moluște de 2000-4000 de ori.

Toxicitatea pentru organismele acvatice

- **Nevertebrate**

- Toxicitatea acută variază în funcție de:
- -specie (de ex. la *Daphnia magna* –CL50 este de 7-34,6 $\mu\text{g/l/48 h}$).
- -duritatea apei (toxicitatea este mai mică la duritate mare și mai mare la duritatea mică). Toxicitatea cronică variază în funcție de specie: dafniile sunt mai sensibile în timp ce unele insecte, crustacee (racii), moluste sunt tolerante.
- **Efectele toxice** se manifesta prin:
- -afectarea supraviețuirii (la doze mari);
- -tulburări de reproducere (la 6 $\mu\text{g/l}$ –*Ceriodaphnia dubia*, 150 $\mu\text{g/l}$ *Daphnia magna*);
- -leziuni histologice în ovare la crab (hipertrofie, atrezia ovocitelor);
- -tulburări de creștere în cazul expunerilor de durată (de ex. la 4,79–7,63 $\mu\text{g/l}$, la melcul *Aplexa hypnorum* și 27,5 g/l la melcul *Physa integra*).



Toxicitatea pentru organismele acvatice

- **Pești**

- Toxicitatea acută este influentată de:
 - -specie (salmonidele sunt cele mai sensibile);
 - -vârsta (imediat după ecloziune, larvele sunt mai sensibile);
- Toxicitatea subacută este influentată de:
 - -specie
 - -stadiul de viață (de ex. alevinii sunt mai sensibili, juveniii sunt mai rezistenți).
- **Efectele toxice** se manifestă prin:
 - -afectarea supraviețuirii (de ex. expunerea la cadmiu în concentrație de $0,5-5,2 \mu\text{g/l}$, timp de 168– 408 ore, determină 50% mortalitate la păstrăvi);
 - -afectarea creșterii în stadiile sensibile de viață
- Toxicitatea cronică este influențată de expunere și de concentrație. -afectarea supraviețuirii (diminuarea populațională și dispariția speciilor sensibile);
 - -perturbarea creșterii;
 - -alterarea metabolismului glucidic, al clorurilor plasmatică și a potasiului tisular;
 - -leziuni vertebrale care duc la diminuarea capacității de înot;
 - -tulburări nervoase;
 - -scăderea procentului de ecloziune.



Factorii care influenteaza toxicitatea

- -**specia** (cele mai sensibile sunt salmonidele),
- -**talie, vârsta** (embrionii sunt mai toleranti, juveniii sunt mai sensibili decât adulții);
- -**duritatea apei** (toxicitatea în apa dură este mai scăzută datorită competiției cu ionii de calciu, cadmiul străbatând membrana celulară prin canalele de calciu);
- -**concentrația ionilor de hidrogen** (pH-ul scăzut scade toxicitatea pentru alge și pești datorită competiției cu ionii de H^+ pentru transportul celular);
- -**dieta** (de ex. dafniile hranite cu alge sunt mai tolerante cu cadmiul decât dafniile hranite cu drojdie).

Cadmiul în ecosistemul terestru

- În sol, cadmiul este mai puțin mobil decât în aer și apă. Mobilitatea lui crește la pH acid și scade când conține substanțe organice, oxizi metalici sau argilă.
- Bioacumularea și toxicitatea
- **Plante**
- Bioacumularea depinde de conținutul în sol. Cadmiul se acumulează preferențial în rădăcini, mai puțin în frunze și semințe. Totuși, speciile cu frunze voluminoase acumulează cantități mari. Cadmiul nu este toxic pentru plante.
- **Nevertebrate**
- Bioacumularea depinde de specie. Exemplu, râmele acumulează cantități mari (60–140 ppm). Efectele toxice:
- -afectarea dezvoltării (ex. la mușca domestică scade fertilitatea femelelor dacă sunt expuse un timp îndelungat).

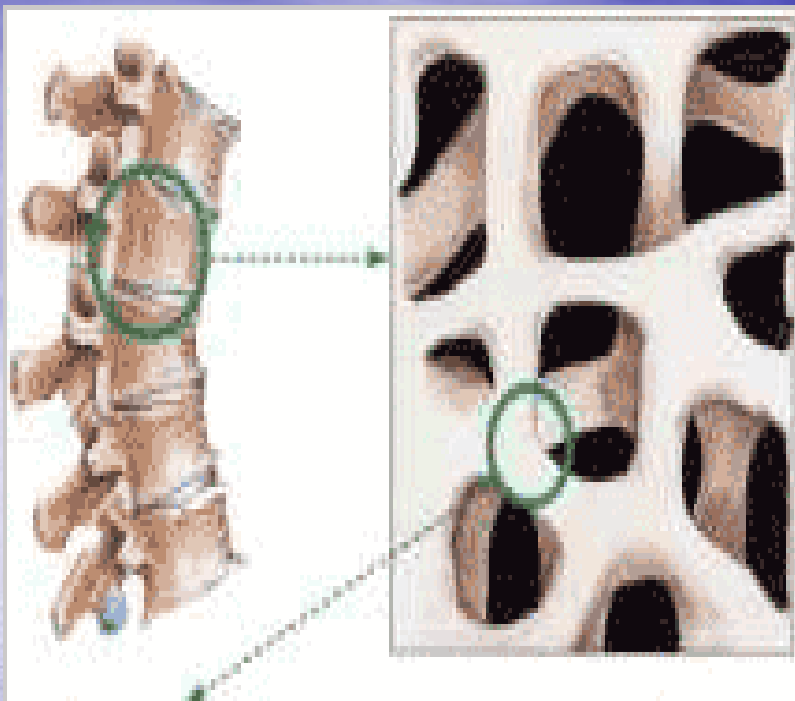
Cadmiul în ecosistemul terestru

- **Păsări**

- Expunerea la cadmiu se realizează prin consumul de nevertebrate, în special râme. Acesta se acumulează în ficat, rinichi și musculatură. Toxicitatea depinde în primul rând de vârstă, păsările tinere fiind mai sensibile.

- **Mamifere sălbatice**

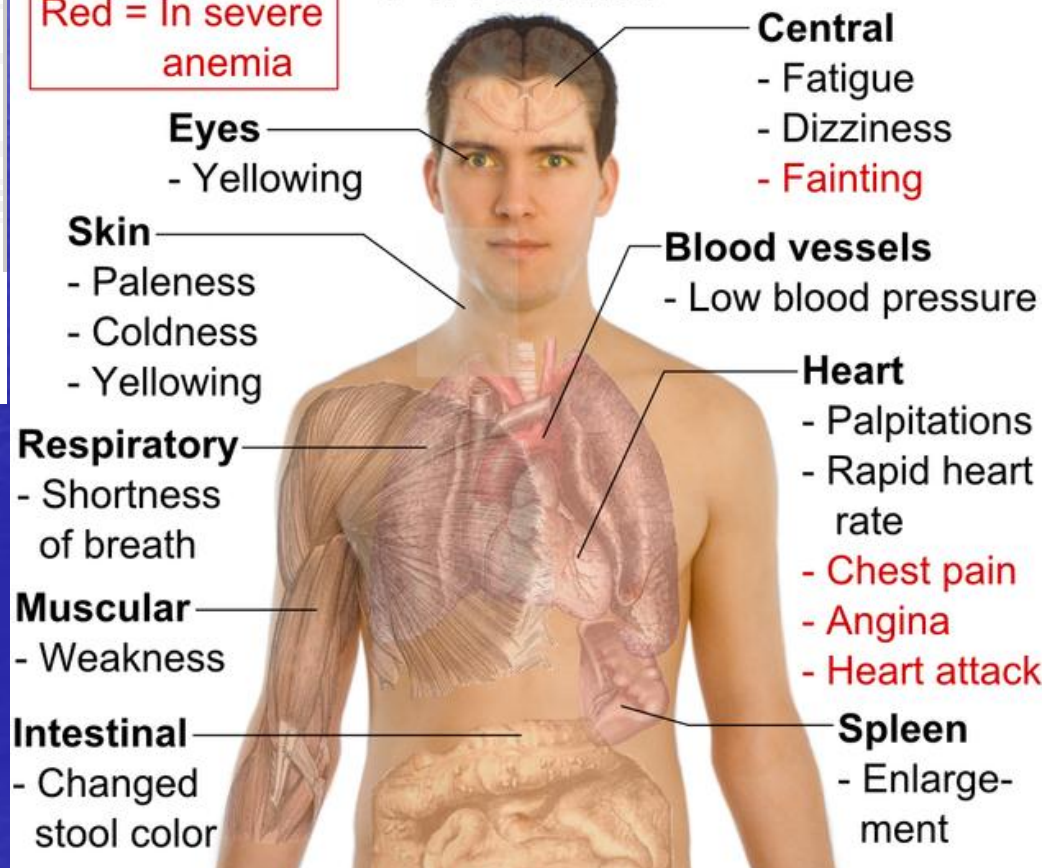
- Efectele toxice mai importante sunt:
 - -anemie;
 - -retardarea dezvoltării gonadelor;
 - -alterări hepatice și renale (leziuni degenerative);
 - -osteoporoza .



Osteoporoza: Se suptiaza
structura masei osoase

Symptoms of Anemia

Red = In severe
anemia



Mercurul (Hg)

- Mercurul este singurul metal lichid la temperatura camerei, are o greutate specifică de 13,6 ori mai mare decât a apei, un punct de fierbere relativ scăzut (357°C), menținându-se în stare lichidă până la temperatura de 396°C. Mercurul este cel mai volatil metal, iar conductivitatea sa electrică bună îl face deosebit de util la fabricarea comutatoarelor electrice și a termometrelor.

Mercurul (Hg)

- Deși există mai multe forme de minereu care conțin mercur, cea mai des întâlnită este **cinabru** (sulfura de mercur de culoare roșie). Extragerea mercurului se realizează prin incinerarea minereului, fie în prezența oxigenului, fie cu ajutorul oxidului de calciu, așa cum se observă în următoare reacții:

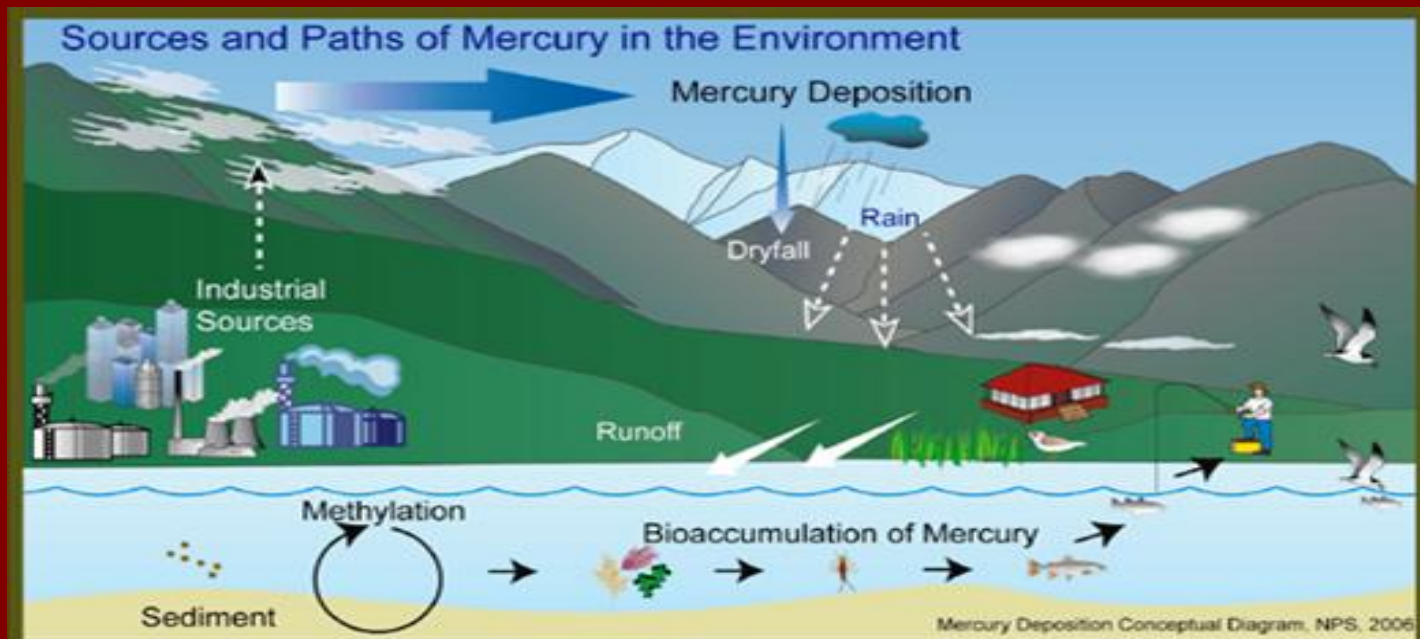


Sursele de expunere la acțiunea mercurului

- Sursele naturale includ erupțiile vulcanice, eroziunea sedimentelor și emisiile de gaze din scoarța pământului.
- Surse antropice, cum ar fi: mineritul, arderea combustibililor fosili, transportul minereurilor cu mercur, industria celulozei și hârtiei, incinerarea, utilizarea compușilor cu mercur pentru dezinfectarea semințelor utilizate în agricultură, precum și emisiile provenite de la topitorii, procesul de fabricare a clorului, procesele de recuperare a aurului, deșeurile de baterii și becuri.

Sursele de expunere la acțiunea mercurului

- În mediul înconjurător, mercurul se găsește sub diferite forme. Conversia unui compus cu mercur în altul are loc în sedimente, apă și aer, și este catalizată de diferite sisteme biologice. De exemplu, mercurul depus în ecosistemele acvatice poate fi convertit de unele microorganisme în metilmercur (CH_3Hg^+), printr-un proces numit metilare. Astfel, metilmercurul format poate să contamineze lanțurile trofice acvatice. Alternativ, poate fi scindat printr-o reacție mediată de bacterii



Efectele toxice ale mercurului la alge și plante

- Concentrații foarte scăzute de mercur pot fi letale pentru unele specii de alge
- compușii organici cu mercur, inhibă creșterea și afectează viabilitatea mai multor specii de alge marine
- reduc creșterea și fotosinteza la unele alge de apă dulce din componența fitoplanctonului
- plantele au capacitatea să concentreze urme de mercur
- Concentrația de mercur în plante depinde de disponibilitatea mercurului din sol, zona, specia de plantă, forma chimică a mercurului și gradul de aerare al solului.
- mercurul afectează procesul de germinare al semințelor, alungirea rădăcinii și apariția mugurilor.

Efectele toxice ale mercurului la animale

- Organismele de apă dulce și marine și prădătorii lor conțin în mod normal mai mult mercur decât animalele terestre, nivelurile cele mai ridicate înregistrându-se în pești și pradătorii lor. Peștii pot acumula mercur în cantități mari ce depășesc concentrațiile maxime admisibile. Această acumulare este parte a unui proces dinamic în care un organism se străduiește să mențină echilibrul între aport și excreție. Numeroase analize au indicat că o mare parte a mercurului din țesuturile peștilor se găsește sub formă de metilmercur. Acumularea mercurului în corpul peștilor se datorează, pe de o parte absorbției din apa care pătrunde prin branhiile, iar pe de altă parte datorită amplificării prin intermediul lanțului trofic alimentar. Alte căi de pătrundere a mercurului în corpul peștilor sunt reprezentate de stratul mucos și de piele. Factorii de care depinde procesul de biocumulare a mercurului în pești și crustacee sunt: metabolismul, concentrația mercurului în mediul acvatic, vârsta și durata de expunere.

Efectele toxice ale mercurului la animale

- Păsările sălbatice concentrează cele mai mari niveluri de mercur în rinichi și ficat, și mai puțin în țesuturile musculare. Vârsta și tipul de nutriție influențează semnificativ rata de absorbție a mercurului la animale. De exemplu, la puii de mamifere, s-a constatat o rată mare de absorbție intestinală a mercurului, datorită consumului de lapte matern. De asemenea, au fost înregistrate niveluri crescute de mercur în sânge, alte organe și creier.
- Neurotoxicitatea metilmercurului variază mult de la o specie de animale la alta. De exemplu, maimuțele și pisicile metabolizează metilmercurul în mod similar omului, dar șobolanii și șoarecii îl metabolizează rapid transformându-l într-un compus anorganic puțin toxic.

Efectele toxice ale mercurului asupra omului și sănătății umane

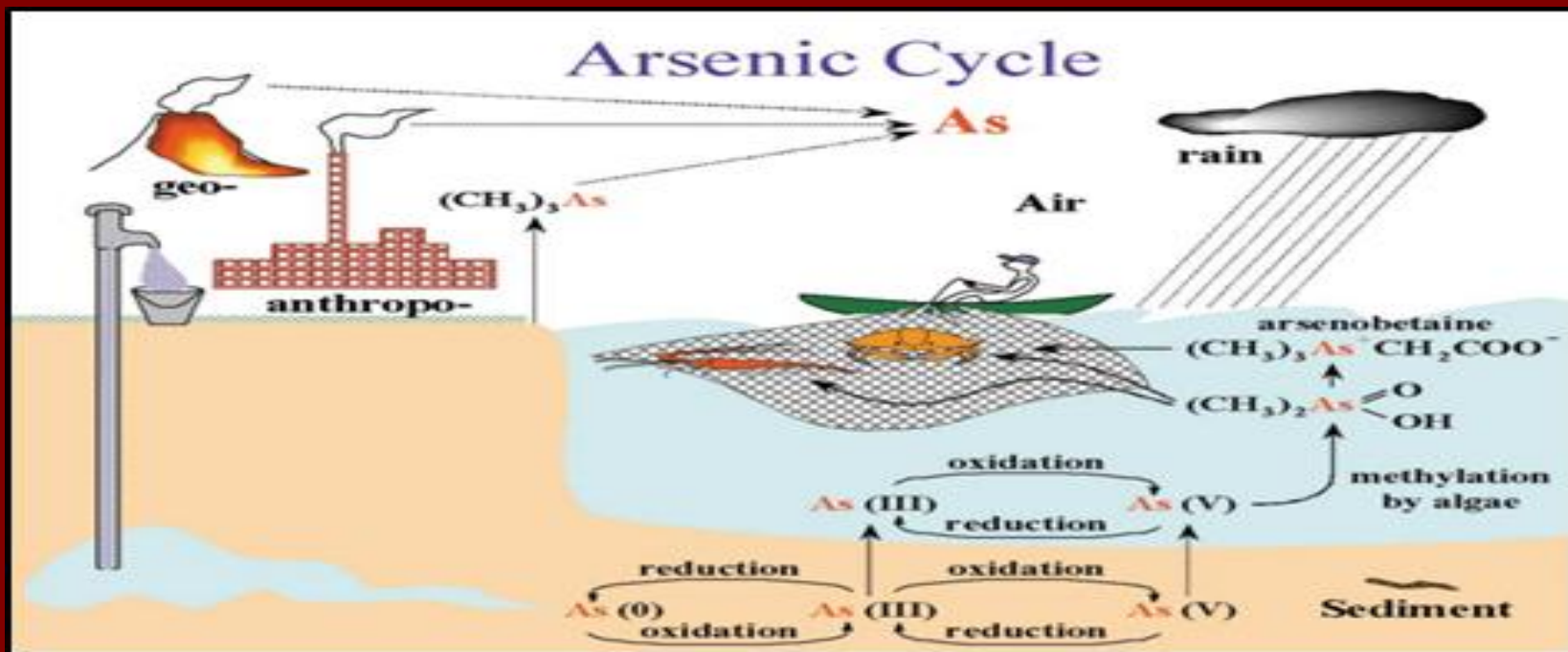
- cantitatea de metilmercur prezentă în dieta umană provine din pește fructe de mare și ton.
- inhalarea vaporilor de mercur este, probabil, cea mai mare sursă de contaminare în laboratoarele de cercetare și industriale
- Vaporii de mercur pot difuza prin membrana alveolară a plămânilor și prin intermediul fluxului sanguin ajung la creier, provocând leziuni pronunțate
- Intoxicația cronică : salivație, pierderea poftei de mâncare, anemie, gingivită, iritații excesive ale țesuturilor, tulburări de nutriție și leziuni renale însoțite de proteinurie
- Intoxicația acută :vărsăturile, salivație abundentă, sete, greață, iritații gastro-intestinale severe, durere abdominală și pierderea de lichide și electroliti.

Efectele toxice ale mercurului asupra omului și sănătății umane

- La nivel metabolic, mercurul și compușii săi determină inhibarea activității unor sisteme enzimatică și afectează metabolismul unor elemente minerale esențiale cum ar fi sodiul (Na) și potasiul (K), prin modificarea permeabilității lor. De asemenea, mercurul: inhibă mecanismul de transport activ, distruge aparatul mitocondrial, provoacă umflarea și liza celulelor, provoacă disfuncția ficatului, scade conținutul de ADN din celule și afectează în mod negativ cromozomii și procesul de mitoză, ceea ce duce la mutageneză.

Arseniu (As)

- Arseniul este un element omniprezent, iar combinațiile sale anorganice apar în scoarța terestră, în mod natural.
- Stările redox ale arseniului, cum sunt arseniatul (H_3AsO_4), și arsenitul (H_3AsO_3), sunt prezente în soluțiile de sol.
- Unele microorganisme pot să oxideze sau să reducă arseniul.
- Multe specii de mucegaiuri, drojdii și bacterii pot determina metilarea arseniului în monometilarsonat, dimetilarsinat și derivați gazoși, care sunt dispersați în soluri. De asemenea, metilarea arseniului cu formare de compuși organici poate să aibă loc în nevertebrate, vertebrate și în corpul uman.



Sursele de expunere la acțiunea arseniului

- Sursele naturale includ, în principal erupțiile vulcanice, precum și fenomenele de eroziune a solului. Precipitațiile și procesele de sedimentare conduc la o distribuție largă a arseniului în medii naturale
- activitățile antropice cum ar fi: arderea combustibililor fosili, topirea metalelor neferoase, haldele de steril minier, producerea de insecticide și rodenticide. Prin arderea combustibililor fosili și topirea metalelor neferoase, arseniul este eliberat în mediul înconjurător sub formă de trioxid de arsen. La arderea cărbunilor, arseniul împreună cu alte oligoelemente se acumulează pe particulele fine de cenușă și astfel este dispersat în atmosferă. Prin oxidarea compușilor cu sulf prezenți în haldele de steril minier, se poate forma o soluție acidă ce dizolvă multe elemente printre care și arseniul și astfel, acesta se infiltrează apoi în apele subterane și de suprafață. Alte utilizări ale compușilor arseniului sunt: în industria tăbăcăriei și prelurării peilor (se folosește așa numita licoare de crom, care este un amestec de trioxid de arsen, ulei vegetal sulfatat, ulei de pește și un agent de suprafață neionic); la prepararea vopselelor pentru pictură (realgarul roșu de arsen și arseniatul de cupru) și în unele preparate medicamentoase.

Efectele toxice ale arseniului la plante

- Celulele plantelor la fel ca toate celulele eucariote pot acumula arsen, prin utilizarea unui sistem de transport activ utilizat în mod normal, în transportul fosfatului. După ce este absorbit, toxicitatea determinată la nivelul celulelor, în general, este atribuită formelor trivalente ale arseniului. Efectele toxice apar în momentul în care compușii cu arsen reacționează cu sisteme enzimatice – SH dependente, provocând perturbări metabolice.

Efectele toxice ale arseniului asupra animalelor și a omului

- Arseniul pătrunde în corpul animalelor și al omului prin trei căi: aparatul respirator, tractul gastrointestinal și piele.
- Concentrații mari de arsen se pot găsi în piele, păr și unghii
- Toxicitatea arseniului la mamifere este direct legată de absorbția și reținerea acestuia în organism, și variază în funcție de forma chimică.
- După absorbție, arseniul anorganic este transportat prin sânge la alte organe cum ar fi: ficat, rinichi, plămâni, splină și mucoasa intestinală unde se acumulează și produc diverse afecțiuni cum ar fi: iritarea stomacului și a intestinelor, scăderea capacității de generare a globulelor roșii și albe, iritații ale plămânilor.
- poate cauza infertilitate și pierderi de sarcină la femei, scăderea rezistenței la infecții, distrugerea inimii, lezarea creierului și deteriorarea ADN-ului.
- intensifica evoluția cancerului, în special la plămâni, ficat și a cancerului limfatic.
- riscurile de cancer de vezică urinară, rinichi, piele, ficat, plămâni și colon atât la bărbați cât și la femei în mediul industrial

Nichelul (Ni)

- Nichelul natural este un amestec de cinci izotopi stabili, dar se mai cunosc alți nouăsprezece alți izotopi instabili. Cu toate că poate exista în mai multe stări de oxidare diferite, starea de oxidare predominantă în mediul înconjurător este Ni (II).
- Cel mai adesea, nichelul este utilizat pentru producerea de oțel inoxidabil și alte aliaje de nichel cu rezistență ridicată la coroziune și temperatură. Nichelul ca atare și aliajele sale sunt utilizate pe scară largă în industria metalurgică, chimică și de procesare a alimentelor, în special drept catalizatori și pigmenti. Sărurile de nichel cu cea mai mare importanță comercială sunt clorura, sulfatul, azotatul, carbonatul, hidroxidul, acetatul și oxidul de nichel.

Surse de nichel

- Sursele naturale de nichel la nivel atmosferic includ particulele de praf derivate din eroziunea rocilor și a solurilor, emisiile vulcanice, incendiile forestiere și ale vegetației.
- Activități antropice cum ar fi: arderea cărbunilor, a motorinei și păcurii, incinerarea deșeurilor, precum și din alte surse combinate. Alte surse de poluare cu nichel a mediului, dar în cantități mai mici includ fabricarea tutunului, a implanturilor dentare sau ortopedice, a ustensilelor de bucătărie din oțel inoxidabil precum și a bijuteriilor ieftine. De asemenea, fumatul este o sursă de expunere la nichel. S-a estimat că fiecare țigară conține nichel într-o cantitate de 1,1 până la 3,1 μg și că aproximativ 10-20% din nichelul inhalat este prezent în fază gazoasă. Nichelul din fumul de tutun poate fi prezent sub formă de carbonat de nichel, extrem de periculos pentru sănătatea umană.

Efectele toxice ale nichelului la plante

Deși nichelul este un metal esențial și joacă rol important în metabolismul plantelor, datorită utilizărilor sale la nivel industrial, a crescut riscul de expunere al plantelor la cantități însemnate ale acestui metal, care determină apariția de efecte toxice. Răspunsurile plantelor la toxicitatea nichelului diferă substanțial în funcție de specie, stadiul de dezvoltare, condițiile de cultivare, concentrația de nichel și timpul de expunere.

Plantele cultivate în sol contaminat cu nichel prezintă diferite răspunsuri și simptome de toxicitate, care includ: întârzierea procesului de germinare, inhibarea creșterii, reducerea cantității de biomasă, ofilirea și apariția clorozei, perturbarea procesului de fotosinteză, inhibarea procesului de asimilare a CO₂, precum și perturbarea funcționalității stomatelor

Efectele toxice ale nichelului la om și animale

- Principalele căi de contaminare a organismului uman și animal cu nichel sunt reprezentate de: inhalarea de nichel din aer, consumul de alimente bogate în nichel sau contaminate cu acest metal, precum și consumul de apă potabilă contaminată. Absorbția nichelului este dependentă de proprietățile sale fizico-chimice, cei mai ușor absorbiți fiind compușii solubili în apă (clorura de nichel, azotatul de nichel, sulfatul de nichel). La animale, 1-10% din nichelul prezent în hrană este absorbit de tractul gastrointestinal.

Efectele toxice ale nichelului la om și animale

- Distribuția nichelului în diverse organe ale corpului depinde de calea de expunere, solubilitatea compușilor de nichel și timpul de expunere. Organele țintă primare pentru toxicitatea sistemică indusă de nichel sunt plămânii și tractul respirator superior la expunerea prin inhalare și rinichii în expunerea prin administrare orală. Alte organe țintă includ sistemul cardiovascular, sistemul imunitar și sângele. Expunerea umană la medii extrem de poluate cu nichel are potențialul de a produce o varietate de efecte patologice. Printre acestea se numără alergii cutanate, fibroză pulmonară, cancer al tractului respirator și intoxicații grave.
- expunerea la concentrații ridicate de nichel produce efecte hematologice atât la animale cât și la om.
- Investigațiile epidemiologice asupra oamenilor care lucrează la producerea nichelului rafinat arată că nichelul și compușii săi pot provoca boli ale cavității nazale, gâtului și plămânilor. Formațiunile maligne ale rinichilor pot apărea la șobolani la introducerea în rinichi a nichelului. Efecte teratogene, ca fragilitatea oaselor, exencefalia și descompunerea boltei palatine a cavității bucale se produc la mamiferele care au fost supuse influenței diferiților compuși ai nichelului.

Pesticide



- Pesticidele cuprind substanțe sau amestecuri de substanțe utilizate pentru combaterea organismelor animale sau vegetale nedorite și pentru prevenirea dezvoltării acestora, pentru reglarea creșterii plantelor, cât și pentru combaterea burienilor dezvoltate în culturile agricole.
- Utilizarea intensivă a pesticidelor, mai ales în ultimii 50 de ani a dus la apariția de consecințe deosebit de grave pe termen lung, determinate de ruperea relației pradă-prădător și reducerea biodiversității ecosistemelor. De asemenea, prezența pesticidelor în compartimentele de mediu poate avea consecințe grave asupra sănătății umane cât și a altor organisme vii benefice pentru buna funcționare a ecosistemelor. În prezent se produc și se utilizează peste 1000 de substanțe active, marea majoritate fiind utilizate în agricultură pentru controlul bolilor și dăunătorilor.

Pesticide - clasificare



Nr. crt	Criteriul de clasificare	Exemple de pesticide
1.	după țintă	insecticide, erbicide, fungicide, rodenticide, algicide și nematocide
2.	după natura chimică	compuși organoclorurați, organofosforici, tiocarbamați și carbamați
3.	după starea fizică	pulberi, soluții dizolvate, soluții suspendate, substanțe solide volatile
4.	după modul de acțiune	toxice de contact, fumiganți, toxice prin ingerare

Insecticide

- Insecticidele sunt compuși eficienți împotriva insectelor dăunătoare.
- Cele mai multe insecticide sunt aplicate prin pulverizare, altele sunt aplicate ca praf, aerosoli, fumigene, și capcane. Cea mai mare parte a insecticidelor folosite astăzi sunt substanțe chimice organice sintetice, iar cele mai multe dintre ele acționează asupra sistemului nervos.
- Alte insecticide acționează prin blocarea proceselor esențiale, cum ar fi respirația.
- trei grupe principale și anume: **compușii organoclorurați, compușii organofosforici și carbamații.**

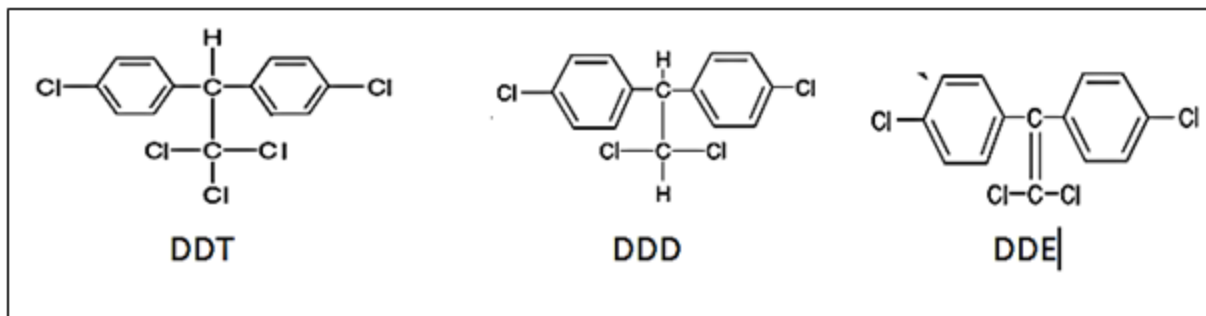


Insecticide organoclorurate

- compuși extrem de toxici, cu masă moleculară mică, foarte stabili, foarte persistenți în mediu și în organismele vii și au un grad mare de solubilitate în lipide.
- După compoziția chimică, insecticidele organoclorurate pot fi grupate în cinci grupe și anume:
- grupa I, cuprinde **DDT** (diclor –difenil- triclorețan), **DDD** (diclor-difenil-diclorețan) și **DDE** (diclor-difenil-clorețilen)
- grupa II, cuprinde **HCH** (hexaclorciclohexanul) și 8 izomeri diferiți
- grupa III, cuprinde **ciclodienele** și compușii lor, cu denumiri comerciale de: aldrin, dieldrin, endrin, heptaclor, clordan, endosulfan
- grupa IV, are ca reprezentant **toxafenul**
- grupa V, are ca reprezentanți **mirexul** și **clordeconul**

Insecticide organoclorurate

- DDT-ul, a fost descoperit ca pesticid în 1939, fiind probabil, cel mai utilizat și cunoscut pesticid al secolului al XX-lea. Acesta a fost folosit pentru prima dată pentru combaterea insectelor transmițătoare de boli, cum ar fi țânțarii care răspândesc malaria. De asemenea, DDT-ul, a fost folosit de către soldați în timpul celui de-al doilea război mondial pentru a controla păduchii corpului, responsabili de transmiterea tifosului. După al doilea război mondial, DDT-ul a fost utilizat în locuințe și aplicat la o varietate de culturi agricole, oferind un succes enorm în combaterea dăunătorilor.



DDT



Insecticide organoclorurate

DDT-ul se caracterizează prin:

solubilitate extrem de scăzută în apă

solubilitate mare în lipide

se poate bioacumula și biomagnifica pe măsură ce trece prin verigile lanțurilor trofice

persistent în mediu (timpul de înjumătățire al DDT-ului este estimat de la 7 la 30 de ani)

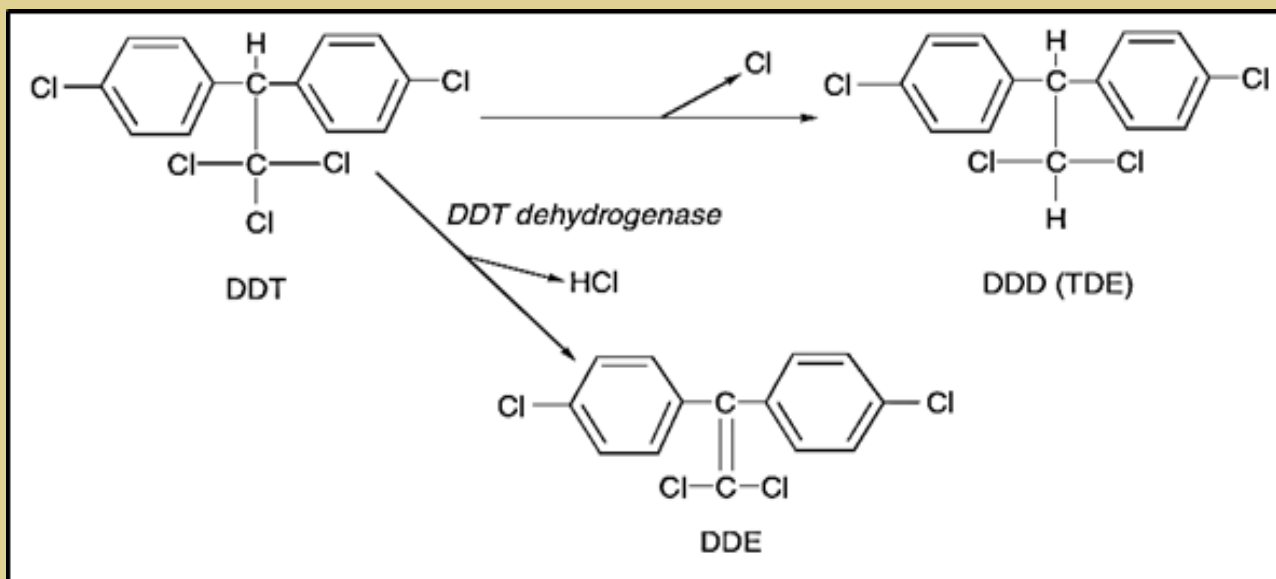
acumulează rapid în nevertebrate

afectează în mod negativ câteva caracteristici fiziologice, cum ar fi raportul normal al aminoacizilor, activitatea tiroidei, precum și capacitatea de a rezista la stres.

DDT-ul și alte hidrocarburi clorurate sunt foarte rezistente la degradarea metabolică.

Insecticide organoclorurate

- La animale și oameni, DDT-ul este degradat la DDE sau DDD
- Conversia este catalizată de DDT -dehidrogenaza, iar compusul rezultat (DDE) este un metabolit stabil.

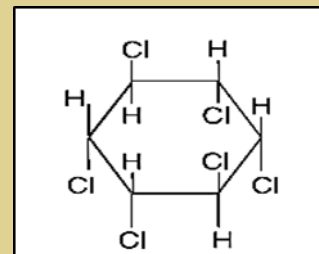


Insecticide organoclorurate

- Multe insecticide organoclorurate afectează sănătatea animalelor și a omului, perturbând funcționarea **sistemului endocrin** și a **sistemului reproducător**. Principalele efecte observate includ:
 - - feminizarea aligatorilor și păstrăvilor de sex masculin atunci când sunt expuși la substanțe organoclorurate asemănătoare hormonilor;
 - - puii femelelor gestante expuse prezintă: **cancer testicular** și **pubertate întârziată** (la șoareci), **organele sexuale malformate** (la șobolani) și **reducerea numărului de spermatozoizi** (la hamsteri);
- De asemenea, efectele adverse ale compușilor organici clorurati asupra păsărilor s-au concretizat prin **diminuarea producției de hormoni sexuali la păsările terestre**, ceea ce a dus la apariția de **ouă cu coaja subțiată sau fără coajă**, **diminuarea producției de ouă**, precum și comportament sexual inadecvat (ex. **lipsa împerecherii**, **întârzierea cuibăritului**). Păsările de pradă sunt deosebit de sensibile la insecticidele organoclorurate persistente, iar cantitățile care inhibă procesul de reproducere pot fi mult mai mici decât cele care leucid.

Insecticide organoclorurate

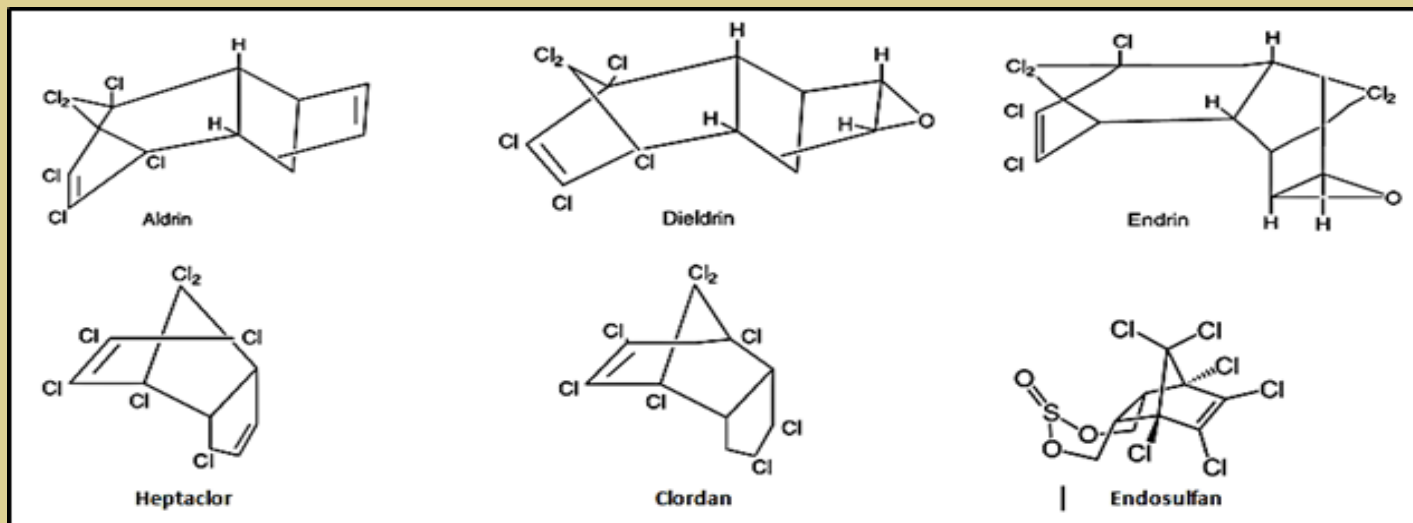
- Hexaclorciclohexanul



- Lindanul, un compus persistent, cu risc de bioacumulare în verigile lanțurilor trofice. Datorită capacității ridicate de volatilizare, poate să ajungă în atmosferă și astfel, cu ajutorul curenților de aer este vehiculat la distanțe foarte mari de locul de origine. Depunerile atmosferice duc la poluarea ecosistemelor acvatice și terestre. A fost larg utilizat în agricultură, mai ales la tratarea semințelor, dar și ca pesticid terapeutic ca tratament împotriva scabiei și a păduchilor.

Insecticide organoclorurate

- ciclodienele și compușii lor
- Compușii din această grupă au fost cei mai utilizați în protecția plantelor, având un grad ridicat de toxicitate dar și persistență în mediu. Marea majoritate a reprezentanților acestei categorii au fost interziși, iar alții sunt utilizați cu restricții (ca de exemplu dieldrinul pentru combaterea termitelor).



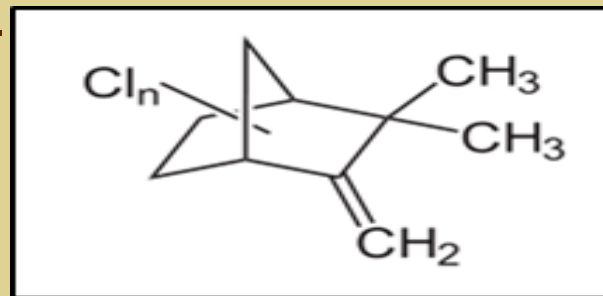
Insecticide organoclorurate

- În sol, **aldrinul** se oxidează la dieldrin care se poate îndepărta din sol prin evaporare. Procesul este foarte lent, timpul de înjumătățire al dieldrinului fiind de aproximativ 5 ani. Atât aldrinul cât și dieldrinul sunt foarte toxici pentru mamifere și om, ținta fiind reprezentată de **sistemul nervos central și de ficat**. Ca urmare a intoxicațiilor cu aceste produse pot să apară boli incurabile cum ar fi: Parkinson, cancer de sân, afectarea sistemului imunitar, afectarea sistemului reproducător, precum și leziuni ale sistemului nervos.
- **Endosulfanul** este un **neurotoxic** acut atât la insecte, mamifere, cât și la om. Simptomele de intoxicație acută includ hiperactivitate, tremur, convulsii, lipsa de coordonare, dificultăți de respirație, greață, vărsături, diaree, și, în cazuri severe, stare de inconștiență.

Insecticide organoclorurate

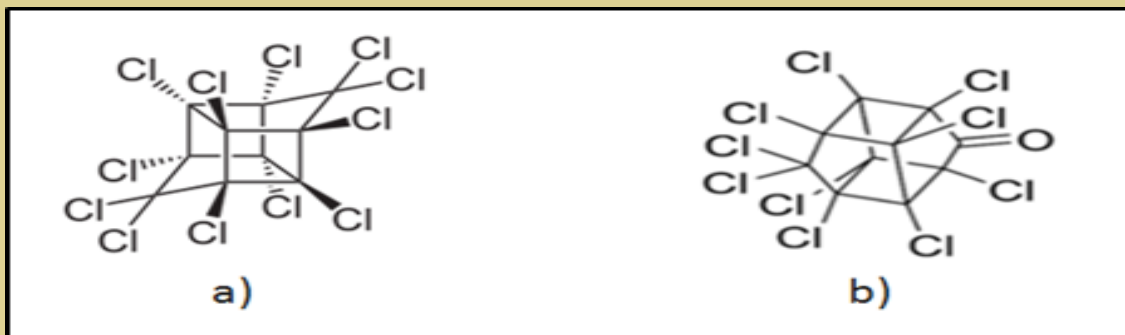
- Toxafenul

- Este un produs chimic foarte persistent, care poate rămâne în mediu (în special în sol) timp de 1-14 ani, fără a fi degradat. A fost interzisă utilizarea sa la nivel global de Convenția de la Stockholm din 2001, fiind inclus în categoria poluanților organici persistenți. Testele efectuate pe animale, mai ales pe șobolani și șoareci, au demonstrat că toxafenului este nociv pentru acestea. Expunerea la toxafen stimulează sistemul nervos central și induce modificări morfologice ale tiroidei, ficatului și rinichilor.



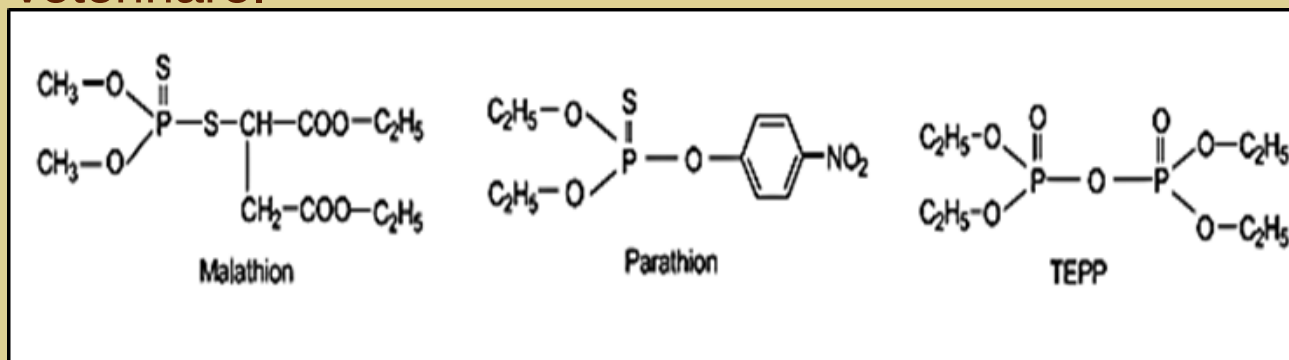
Insecticide organoclorurate

- mirexul și clordeconul
- Au o mare persistență în mediu și prezintă tendință de bioacumulare în organismele vii. Fiind compuși deosebit de toxici a fost interzisă utilizarea lor la nivel global de Convenția de la Stockholm din 2001, fiind incluși în categoria poluanților organici persistenți. Mirexul se degradează extrem de greu în mediu, numai de unele microorganisme în condiții anaerobe. Deoarece este lipofil, se adsoarbe puternic de sedimente și de materia organică din sol și din această cauză este foarte persistent în mediu.



Insecticide organofosforice

- Insecticidele organofosforice sunt esteri ai acidului fosforic și sunt compuși cu o largă utilizare datorită următoarelor avantaje: au spectru larg de acțiune, sunt eficiente la concentrații reduse, sunt ușor biodegradabile și au o persistență scăzută în mediu înconjurător.
- Insecticidele organofosforice sunt utilizate în agricultură pentru tratamentele foliare ale culturilor agricole, sau în grădinărit pentru combaterea dăunătorilor și tratarea semințelor. De asemenea, pot fi utilizate pentru combaterea gândacilor în locuințe sau în activitățile sanitar veterinare.



Insecticide organofosforice

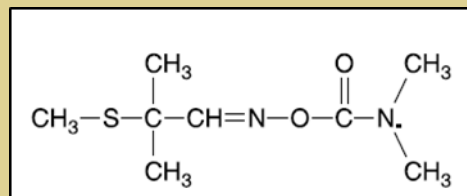
- sunt aplicați prin stropire și au efect neurotoxic asupra insectelor. În mediu se degradează prin hidroliză și prin expunere la radiațiile solare. Se pot degrada și în sol atât în condiții aerobe cât și anaerobe. Persistența lor în mediu este foarte redusă, de ordinul zilelor, și din acest motiv, în alimente nu ajung decât în cantități foarte mici.
- sunt foarte toxice, și au fost înregistrate cazuri de intoxicații acute, fie în perioada administrării, fie în perioada imediat următoare.
- Simptomele de intoxicație la om includ greață, vărsături, diaree, crampe, transpirație, salivație, vedere încețoșată, și tremur muscular. Cazurile severe pot fi fatale, din cauza apariției insuficienței respiratorii.



Insecticide organofosforice

- Modul de acțiune al insecticidelor organofosforice în vertebrate și nevertebrate este inhibarea acetilcolinesterazei (AChE), enzima responsabilă de descompunerea neurotransmițătorului acetilcolină. Acetilcolina, la rândul său, este produsă din colină și acetyl CoA, reacție catalizată de acetilcolintransferaza.
- Inhibarea acetilcolinesterazei duce la acumularea de acetilcolină la nivelul terminațiilor nervoase, astfel încât ea va continua să transmită impulsul nervos spre organele efectoare (mușchi și glandele secretoare) suprasolicitându-le. Mușchii se vor contracta continuu și necontrolat, iar glandele vor produce secreții abundente manifestate prin salivă și lăcrimare. Afectarea mușchilor respiratori și a mușchiului cardiac duce la moartea organismelor intoxicate.

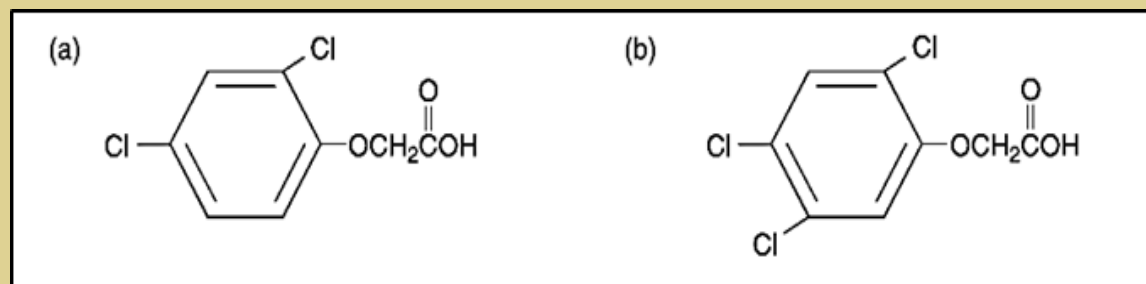
Carbamați



- Carbamații sunt derivați ai acidului carbamic (HO-CO-NH₂). Carbamații sunt utilizați pe scară largă pentru combaterea dăunătorilor la legume. Cei mai cunoscuți și utilizați sunt **aldicarbul** și **carbofuranul**.
- Aldicarbul (denumire comercială Temik) este unul dintre cele mai des utilizate insecticide carbamice. Modul de acțiune al carbamaților este similar cu al compușilor organofosforici, adică duc la inhibarea acetilcolinesterazei, și ca urmare dereglează funcțiile musculare și glandulare. Simptomele de intoxicație acută includ **salivație și bronhosecreție crescută, crampe gastrointestinale, diaree, tahicardie, hipertensiune, paralizie, confuzie mintală, și depresie**. Expunerea cronică duce la fertilitate scăzută și afectarea **ficatului și a rinichilor**.

Erbicide

- Fenoxierbicidele au fost utilizate pe scară largă pentru combaterea buruienilor în agricultură, pășuni, lacuri, iazuri, cât și în păduri. Cele mai cunoscute și utilizate erbicide sunt **2,4-D** (acid 2,4-diclorfenoxiacetic) și **2,4,5-T** (acid 2,4,5-triclorfenoxiacetic)
- Înainte de interdicția din 1978, 2,4,5-T-ul a fost folosit în combinație cu alte substanțe chimice în silvicultură, în primul rând pentru a elibera pădurile de rășinoase, de speciile de foioase. Fenoxierbicidele sunt, de asemenea, utilizate pentru distrugerea tufișurilor, astfel încât să poată fi plantate răsaduri ale unor specii dorite a se dezvolta.



Erbicide

- Acțiunile biochimice ale fenoxierbicidelor în plante sunt complexe. După aplicare, substanțele chimice sunt absorbite în primul rând, prin stomate și în al doilea rând, prin perișorii absorbanți ai rădăcinilor odată cu apa și sărurile minerale. La speciile de plante rezistente, fenoxierbicidele sunt detoxificate de diverse reacții de decarboxilare și conjugare. În plantele sensibile, produsele chimice perturbă creșterea și diferite procese metabolice, deoarece acestea sunt translocate prin țesutul vascular. Procesele de creștere și metabolice sunt afectate prin stimularea, sau inhibarea a numeroase enzime, care pot provoca moartea plantei.



Erbicide

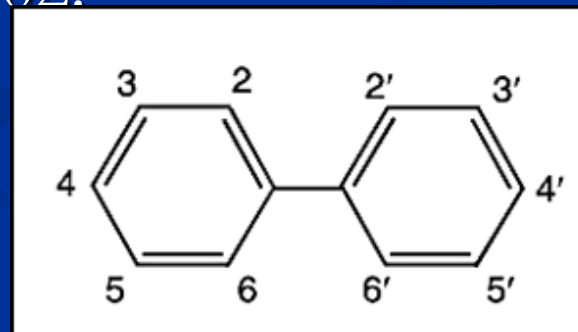
- Numeroase rapoarte clinice efectuate pe oameni au descris neuropatie periferică (degenerarea țesutului nervos) și miopatie acută (afectarea țesutului muscular) după expunerea cutanată sau ingestia orală a 2,4-D. Simptomele clinice ale fermierilor intoxicați cu aceste substanțe includ: durere și slăbiciune la nivelul membrelor inferioare, micșorarea vitezei de transmitere a influxului nervos, spasme, și spasme musculare. În plus, pot să apară modificări de comportament, cum ar fi nervozitate, incapacitate de concentrare, iritabilitate și impotență. Astfel de simptome pot să apară și la muncitorii implicați în producerea acestor erbicide. În prezent, deși este interzisă utilizarea fenoxierbicidelor în silvicultură, ele sunt încă folosite pe scară largă ca erbicide pentru culturile de bumbac, porumb, grâu și orez.



Compușii bifenil policlorurați (PCBS)

compuși organici clorurați sintetici, cu bifenilul ca unitate structurală de bază.

Clorurarea structurii de bază poate genera (teoretic), 209 de substituenți cu 1 până la 10 atomi de clor, dar numărul probabil de compuși este estimat la 102.



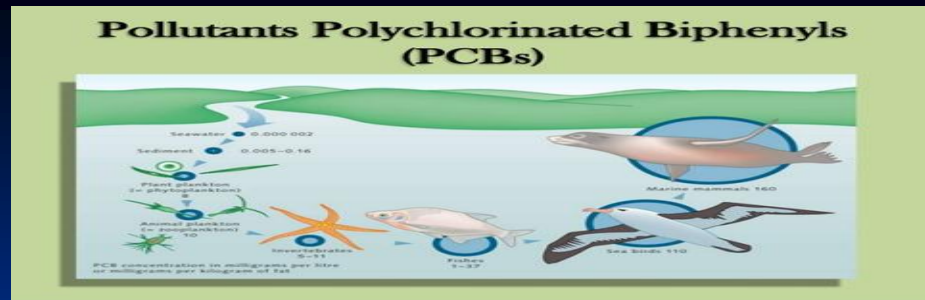
Proprietățile PCB-urilor

- solubili în toți solvenții organici și uleiuri, dar sunt greu solubili în apă. Solubilitatea PCB-urilor în apă și în solvenți organici afectează transportul și persistența lor în mediul înconjurător. Solubilitatea lor în apă scade, în general, cu creșterea gradului de clorurare.
- În funcție de gradul de clorurare, PCB-urile pot fi în stare lichidă sau solidă.
- Sunt compuși neinflamabili, neexplozivi și rezistă la acțiunea agenților chimici precum acizi, baze sau oxidanți.
- Au o capacitate de lubrifiere ridicată și conductivitate termică foarte mare (pot rezista la temperaturi de până la 6500C).
- capacități adezive și plastifiante.
- tendința de a se lega strâns de particulele aflate în suspensie, cum ar fi solurile și sedimentele

Sursele de expunere la PCB-uri

- fabricate comercial pentru prima dată în 1929 în SUA, de Compania Chimică Monsanto, folosind denumirea comercială de **Aroclor**, urmată de numere de serie (de exemplu 1221, 1248, 1268, etc) în care ultimile două numere reprezintă numărul de atomi de clor din moleculă.
- Utilizările industriale includ fabricarea de materiale plastice, vopsele, lacuri, asfalt, cauciuc, cerneluri tipografice, adezivi sintetici, uleiuri lubrifiante, materiale ignifuge, materiale izolatoare, transformatoare electrice, precum și condensatoare în industria energetică. În țara noastră bifenilii policlorurați se găsesc în mod special în condensatoarele de putere din instalațiile de distribuție a energiei electrice.

Sursele de expunere la PCB-uri



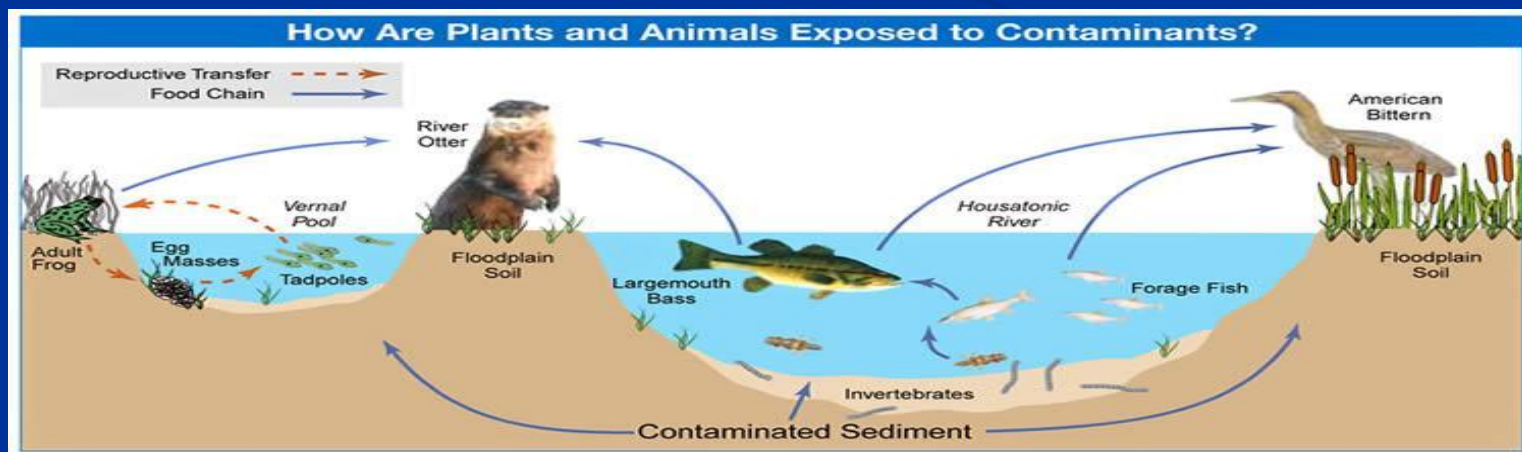
- La scurt timp după introducerea lor pe scară largă în utilizările industriale, au apărut studii care făceau referire la toxicitatea compușilor organoclorurați, în general.
- Cu toate acestea, producerea și utilizarea PCB-urilor a continuat până în perioada anilor 1970.
- din 1979 s-a interzis total producția, comercializarea și utilizarea PCB-urilor, cu excepția unor cazuri de utilizare strict controlată. Scoaterea lor din uz s-a făcut treptat, întrucât au continuat să fie utilizate instalațiile sau stocurile de substanțe existente deja. De exemplu, transformatorii electrici industriali au continuat să fie folosiți până în perioada anilor 2000. Distrugerea deșeurilor care conțin PCB-uri este destul de problematică, deoarece există riscul să se formeze dioxine care sunt și mai toxice. De aceea, distrugerea acestor compuși are loc în instalații speciale de ardere la temperaturi foarte ridicate.

Contaminarea mediului cu PCB-uri

- Contaminarea cu PCB-uri poate avea loc prin diferite activități, care includ:
- scurgeri și pierderi de la fabricarea PCB-urilor;
- generarea accidentală de PCB-uri;
- reciclarea unor materiale (hârtia de xerox) prin care PCB-urile revin în circuitul comercial;
- cantitățile de PCB-uri existente încă în echipamentele aflate în funcție;
- depozitarea incorectă a sedimentelor și nămolurilor provenite de la dragarea canalelor navigabile, în care s-au acumulat cantități mari de PCB-uri de-a lungul timpului, ca urmare a deversărilor în mediul acvatic;
- scurgeri de la transformatoarele sigilate și schimbătoarele de căldură;
- scurgeri de fluide cu conținut de PCB de la sistemele hidraulice, care sunt doar parțial sigilate;
- incinerarea deșeurilor municipale și industriale;
- depozitarea necorespunzătoare a unor deșeuri și apariția de PCB-uri în mediu prin volatilizare, precum și scurgerea și infiltrarea levigatului în pânza de apă freatică;
- incinerarea unor produse din cauciuc și mase plastice;
- utilizarea pesticidelor la care s-au adăugat PCB-uri.

Contaminarea mediului cu PCB-uri

- Una dintre cele mai importante căi prin care PCB-urile pot contamina mediul, este **aerul**. PCB-urile din aer se pot disipa rapid și eficient din surse punctuale în zone îndepărtate.
- **mediile marine** pot fi contaminate cu PCB-uri de la diferite surse, cum ar fi: râurile, scurgerile urbane, deversarea apelor reziduale, precum și deversarea nămolurilor rezultate din stațiile de epurare. În mediul acvatic, PCB-urile se fixează prin adsorbție pe materia organică aflată în suspensie și se acumulează în sediment.

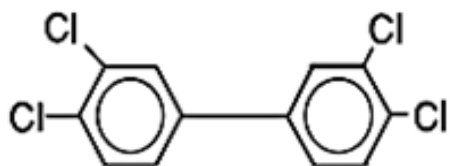


Contaminarea mediului cu PCB-uri

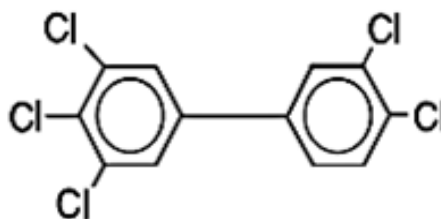
- În sol PCB-urile se adsorb puternic pe materia organică. Gradul de adsorbție depinde de numărul de atomi de clor din molecula compușilor. Astfel, compușii mai puțin clorurați sunt fixați mai slab și pot fi eliberați mai ușor prin procesele de levigare a solului. Pe de altă parte, există la nivelul solului un proces de volatilizare a PCB-urilor, constituind o cale de contaminare a atmosferei, dar și a plantelor.

Toxicitatea PCB-urilor

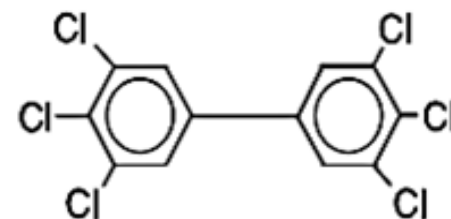
- toxicitatea amestecurilor tehnice de PCB se poate datora prezenței (în urme) a unor congeneri ai PCB-urilor cu patru sau mai mulți atomi de clor, în inele de bifenil atât în pozițiile para cât și meta, dar fără nici un atom de clor în pozițiile orto. Printre cei 20 de posibili congeneri coplanari ai PCB-urilor, cei mai toxici sunt: 3,3',4,4'- tetraclorbifenil, 3,3',4,4',5-pentaclorbifenil și 3,3',4,4',5,5'-hexaclorbifenil
- Acești trei congeneri coplanari ai PCB-urilor au fost considerați responsabili de declanșarea efectelor toxice. Studiile efectuate pe animale de laborator au confirmat toxicitatea acestor compuși care au dus la declanșarea de efecte toxice, concretizate prin: pierderea în greutate, tulburare cutanată, leziuni hepatice, atrofia timusului, efecte teratogene, afectarea procesului de reproducere, și a imunității.



3,3',4,4'- tetraclorbifenil



3,3',4,4',5-pentaclorbifenil



3,3',4,4',5,5'-hexaclorbifenil

Expunerea animalelor la PCB-uri și efectele toxice

- Compușii bifenil policlorurați au fost depistați în **penele de păsări** înainte de 1944.
- **Urșii polari și speciile de pește**, care trăiesc în lacurile din tundra arctică, conțin, de asemenea reziduuri de PCB, la fel ca și păsările care trăiesc în apele Antarcticii, ceea ce demonstrează răspândirea acestor compuși la nivel global.



Expunerea animalelor la PCB-uri și efectele toxice

- Concentrații toxice de PCB-uri pot fi, de asemenea, depistate în păsările piscivore (de exemplu, pescăruși, rândunici, și cormorani) precum și în mamiferele piscivore (de exemplu, nurci, vidre, foci și leii de mare), întrucât acestea se hrănesc cu pește care poate fi contaminat cu astfel de compuși.



Expunerea animalelor la PCB-uri și efectele toxice

- Animalele care ingeră cantități foarte mici de PCB din alimente timp de mai multe săptămâni sau luni dezvoltă diverse efecte adverse de sănătate, care includ:
- anemie,
- boli ale pielii (cum ar fi acnea),
- afecțiuni ale ficatului, stomacului, și leziuni ale glandei tiroide (inclusiv hepatocarcinom).
- modificări ale sistemului imunitar
- modificări de comportament
- afectarea procesului de reproducere
- efecte teratogene
- PCB-urile se acumulează în organisme vii, fiind stocate în țesuturile adipoase și sunt bioamplificate în verigile lanțurilor trofice.

Expunerea populației umane la PCB-uri și efectele toxice

- Expunerea populației umane la PCB-uri este rezultatul combinat al preluării din aer, apă, și din alimente, majoritatea fiind atribuite consumului de pește. Expunerea prin inhalare nu este de natură să depășească 1 mg / zi, iar cantitatea ingerată prin apa de băut este de cel mult 5 până la 10 mg / zi. Astfel, chiar și în zonele puternic industrializate, acestea reprezintă surse minore în aportul de PCB.
- Principala sursă de contaminare este reprezentată de alimente, în special produsele din pește și carnea păsărilor de curte. Indivizii care consumă cantități mari de pește sau care mănâncă pește din zonele care au fost poluate în urmă cu două sau trei decenii ar putea să fie contaminați cu peste 100 mg / zi de PCB-uri.

Expunerea populației umane la PCB-uri și efectele toxice

- Cel mai documentat caz de intoxicație cu PCB-uri la populația umană este cunoscut sub numele de Yu-Sho sau "boala de ulei " și a avut loc în sud-vestul Japoniei în 1968. Intoxicația a fost cauzată de ingestia de ulei de orez contaminat cu o marcă comercială de PCB (Kaneclor 400). Acest produs conținea 48% clor și a fost găsit în uleiul de orez contaminat la concentrații de 2000 - 3000 ppm. Până la sfârșitul anului 1982, mai mult de 1700 de persoane au fost identificate ca fiind intoxicate. Un alt caz extrem de documentat de intoxicație cu PCB, numit Yu-Cheng, a avut loc Taiwan, în 1979. De data aceasta uleiul de gătit contaminat a fost sursa. Până la începutul anului 1983, aproximativ 2060 de persoane au fost identificate ca victime. Consumul mediu total de PCB-uri de către victimele Yu-Sho și Yu-Cheng a fost estimat la 633 mg, și respectiv 973 mg.

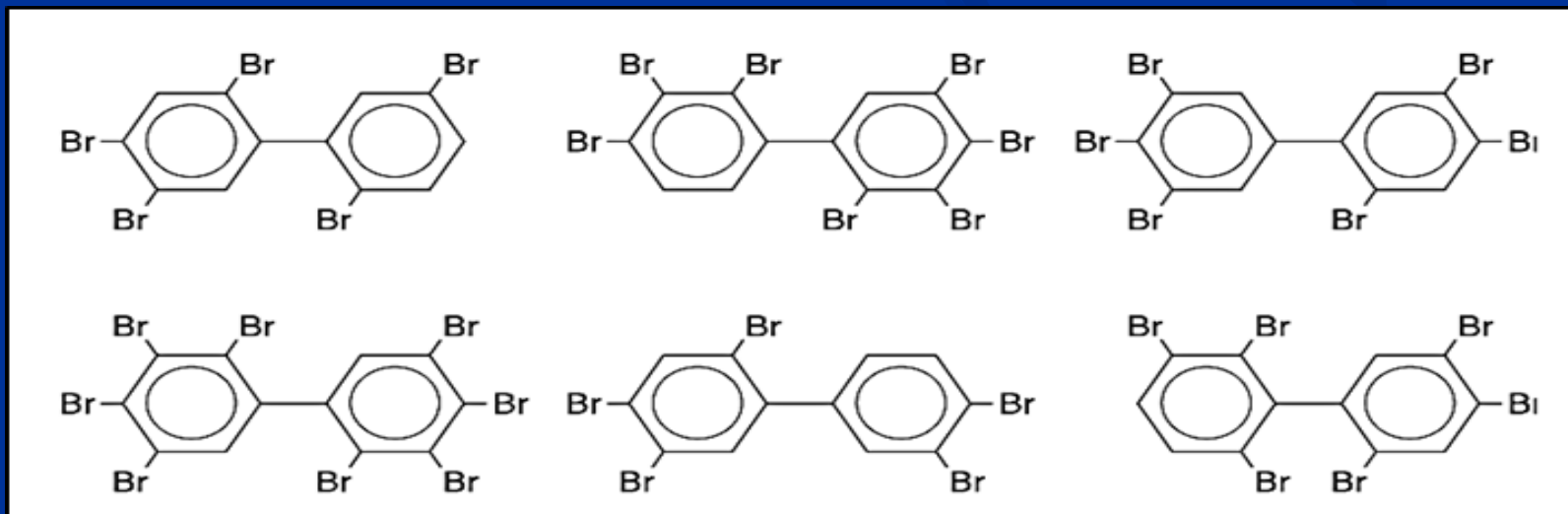
Expunerea populației umane la PCB-uri și efectele toxice

- Simptomele raportate în ambele episoade Yu-Sho și Yu-Cheng au inclus: **secreții oculare albicioase abundente, umflarea pleoapelor superioare, pigmentarea unghiilor și a mucoaselor, acne, erupție cutanată, senzație de slăbiciune, dureri de cap și vărsături.** Până în 1984, 24 de persoane intoxicate ca urmare a fenomenului Yu-Cheng din Taiwan au murit de ciroză hepatică și hepatom. În plus, 39 de copii născuți de mamele care au fost intoxicate, au prezentat diverse afecțiuni, iar opt dintre ei au murit la scurt timp după naștere. Acei copii care au supraviețuit au prezentat semne evidente de întârziere a creșterii.



Compușii bifenil polibromurați (PBBs)

- Compușii bifenil polibromurați fac parte din grupul hidrocarburilor aromatice halogenate. Acești compuși sunt folosiți ca substanțe ignifuge bromurate și sunt adăugați la materialele plastice utilizate în produse, cum ar fi: aparate electrocasnice, textile, spume de plastic, carcase de laptop, etc., pentru a le conferi rezistență la temperaturi ridicate. Există numeroși izomeri ai PBB-urilor, dar produsele comerciale au, de obicei, de la unul la șase atomi de brom.



Efecte toxice

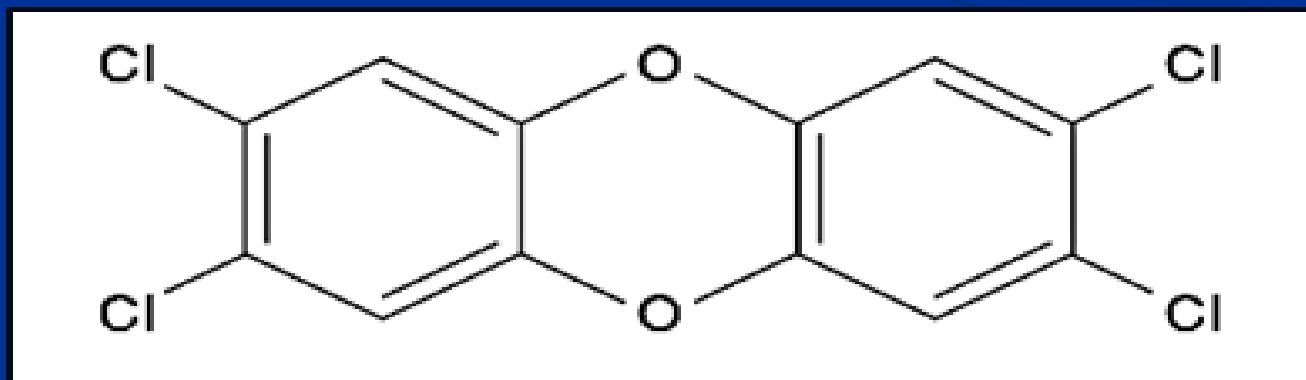
- Compuși bifenil polibromurați sunt extrem de persistenți atât în mediu cât și în organismele vii. Atunci când sunt ingerați, PBB-urile rămân în organism, acumulându-se în țesutul adipos, uneori pe termen nelimitat. PBB-urile sunt toxici pentru piele, rinichi, testicule, glanda suprarenală, și pot provoca leziuni hepatice, inclusiv tumori hepatice și malformații congenitale.

Efecte toxice

- La om, afecțiunile variază de la un individ la altul. Simptomele de intoxicație includ nervozitate, somnolență, slăbiciune, oboseală, letargie, dureri de cap, pierderi de memorie, greață, umflarea articulațiilor, și dureri de spate și picioare. De asemenea pot să apară tulburări gastro-intestinale, uscarea pielii și decolorarea unghiilor. Studiile imunologice au arătat că în intoxicațiile cu PBB, scade numărul de limfocite. În celulă, PBB-urile acționează asupra mitocondriilor și perturbă producerea de energie afectând astfel, toate procesele celulare.

Dioxinele și dibenzofuranii

- Termenul de „dioxine” se referă la un grup de compuși cu structură chimică și proprietăți biologice asemănătoare, dar care nu sunt produse industrial și nu au utilizări industriale sau economice utile. Ele se formează neintenționat, în urma reacțiilor chimice (prezente ca impurități asociate cu sinteza de clorfenoli) și în timpul unor procese de combustie. Dioxinele [(policlor dibenzo-para-dioxine) – (PCDD)] și dibenzofuranii [(policlor dibenzofurani) –(PCDF)] posedă în structura chimică două inele aromatice legate prin unul sau doi atomi de oxigen și unu până la opt atomi de clor, ceea ce permite teoretic, formarea a 75 de combinații pentru dioxine și 135 de combinații și izomeri poziționali pentru dibenzofurani.
- cel mai toxic fiind compusul 2,3,7,8 tetraclor-dibenzo-para-dioxina (TCDD)



Proprietăți

- Dioxinele și dibenzofuranii sunt compuși foarte stabili din punct de vedere termic și nu se descompun eficient la temperaturi mai mici de 750°C. Cu toate acestea, se pot descompune prin procese fotochimice în mediu, atât în apă cât și în solvenți organici. Solubilitatea în apă este extrem de scăzută și de aceea în mediile apoase dioxinele se fixează pe materia organică și în sedimente. De asemenea, dioxinele sunt compuși semivolatili, care în atmosferă se pot găsi atât în faza gazoasă cât și sub formă de particule, în funcție de condițiile de mediu.

Principalele surse generatoare de dioxine și dibenzofurani

- Dioxinele și dibenzofuranii nu se produc în scop comercial, dar apar ca subproduse într-o serie de activități industriale cum ar fi: incinerarea deșeurilor municipale, medicale și a deșeurilor periculoase; fabricarea celulozei și a hârtiei; fabricarea, procesarea și depozitarea substanțelor chimice clorurate; aprinderi accidentale ale unor instalații electrice; producerea de compuși organoclorurați. De asemenea, se pot forma dioxine în incendiile forestiere, sau cele care apar accidental în exploatarea și transportul combustibililor. Dioxinele au fost găsite și în emanațiile vulcanice, dar și în gazele de eșapament și în fumul de țigară.

Contaminarea mediului cu dioxine și dibenzofurani

- Policlor dibenzo-para-dioxinele (PCDD) sunt **dintre cele mai toxice substanțe cunoscute și sunt omniprezente în mediul înconjurător.** Datorită proprietăților fizico-chimice, și persistenței, acești compuși se întâlnesc atât în atmosferă, cât și în ecosistemele terestre și acvatice. Răspândirea în atmosferă a dioxinelor și furanilor depinde de o serie de factori cum ar fi, condițiile meteorologice (viteza vântului, stabilitatea masei de aer la înălțime) și cantitatea și distribuția mărimii particulelor de praf. Principala cale prin care dioxinele și furanii ajung în sol este depunerea de materii particulare din atmosferă prin procese de depuneri uscate sau umede.

Contaminarea mediului cu dioxine și dibenzofurani

- Depunerile încărcate cu compuși toxici pot ajunge pe sol, în apele de suprafață precum și pe vegetație. Alte surse de contaminare a solului, dar și a apelor, atât cele de suprafață cât și subterane, sunt reprezentate de **utilizarea nămolului rezultat din stațiile de epurare pentru amendarea solurilor, sau scurgerea levigatului din depozitele de deșeuri în sol și în pânza de apă freatică**. Biodisponibilitatea acestor compuși în soluri este diferită în funcție de caracteristicile solului. Astfel, în solurile cu conținut ridicat de materie organică, acești compuși sunt legați mai puternic și biodisponibilitatea este redusă. **În ecosistemele acvatice, dioxinele se acumulează în sedimente**. Dispersia la nivelul bazinelor acvatice are loc prin intermediul sedimentelor. Concentrația acestor compuși în sedimente scade progresiv cu distanța față de punctul inițial de contaminare.

Expunerea animalelor la dioxine și furani și efectele toxice

- Principalele surse de contaminare a organismelor animale cu dioxine sunt reprezentate de aerul inspirat și ingestia de apă și hrană. Grație liposolubilității mari, dioxinele se pot acumula în țesutul adipos și produc efecte toxice asupra indivizilor contaminați.
- Simptomele majore la animalele expuse includ:
- **proliferari anormale de celule sau de extindere a unor organe, cum ar fi plămânii, pielea, mucoasa gastrică, mucoasa intestinală, tractul urinar, canalul biliar și vezica biliară;**
- **atrofie sau scăderea proliferării celulare în timus, măduva osoasă, și testicule;**
- **leziuni ale ficatului și edeme subcutanate.**

Expunerea animalelor la dioxine și furani și efectele toxice

- La rozătoare, s-au raportat, de asemenea efecte adverse asupra reproducerii, funcțiilor imunitare, metabolismului lipidic și glucidic, precum și asupra comportamentului. Cobaii expuși la dioxine, au prezentat pierderi de țesut limfoid, în special din timus, devenind astfel mult mai susceptibili la infecții. De asemenea, dioxinele pot inhiba hormonii sexuali, și poate induce efecte adverse asupra insulinei, crescând astfel riscul de apariție a diabetului zaharat. Efectele cronice ale intoxicației cu dioxine la animale, de asemenea, variază în funcție de specie. De exemplu, dioxinele pot fi fetotoxice la unele specii (maimuțe), și teratogene la altele, cum ar fi șoarecii. Expunerea la dioxină poate, în plus, să afecteze proliferarea membranei celulare.

Expunerea animalelor la dioxine și furani și efectele toxice

- Studii asupra șobolanilor și șoarecilor arată că dioxinele sunt cancerigeni extrem de potenți la aceste animale. Femelele de șobolan hrănite cu doze variate de dioxine au dezvoltat tumori hepatice. În plus, la doze mari atât la șobolanii masculi cât și la femele au apărut tumori la nivelul gurii, nasului, plămânilor, precum și în ficat. De aceea, dioxinele sunt suspectate că ar putea fi de aproximativ trei ori mai puternice, comparativ cu aflatoxina B1, considerată una dintre cele mai puternice substanță cancerigenă cunoscută. Într-un alt studiu, oamenii de știință au observat creșteri de tumori tiroidiene la șobolanii masculi.

Expunerea păsărilor la dioxine și furani și efectele toxice

- Este bine cunoscut faptul că, o serie de scăderi dramatice ale populațiilor aviare, au avut loc în mai multe țări în timpul anilor 1940 și începutul anilor 1950. Scăderile au fost asociate, în principal, cu probleme de reproducere caracterizate prin subțierea marcantă a cojilor de ouă, reducerea proceselor de incubatie, având drept consecință reducerea numărul de pui, mulți dintre aceștia supraviețuind doar câteva săptămâni. Cele mai multe dintre aceste efecte de reproducere au fost corelate cu expunerea la xenobiotice, în special DDT și compuși de tipul dioxinelor. Mai mult decât atât, deformările sau malformațiile anatomice apărute s-au dovedit a fi asociate cu concentrații ridicate de PCDD, PCDF și PCB de tipul dioxinei la nivelul ouălor.

Expunerea oamenilor la dioxine și furani și efectele toxice

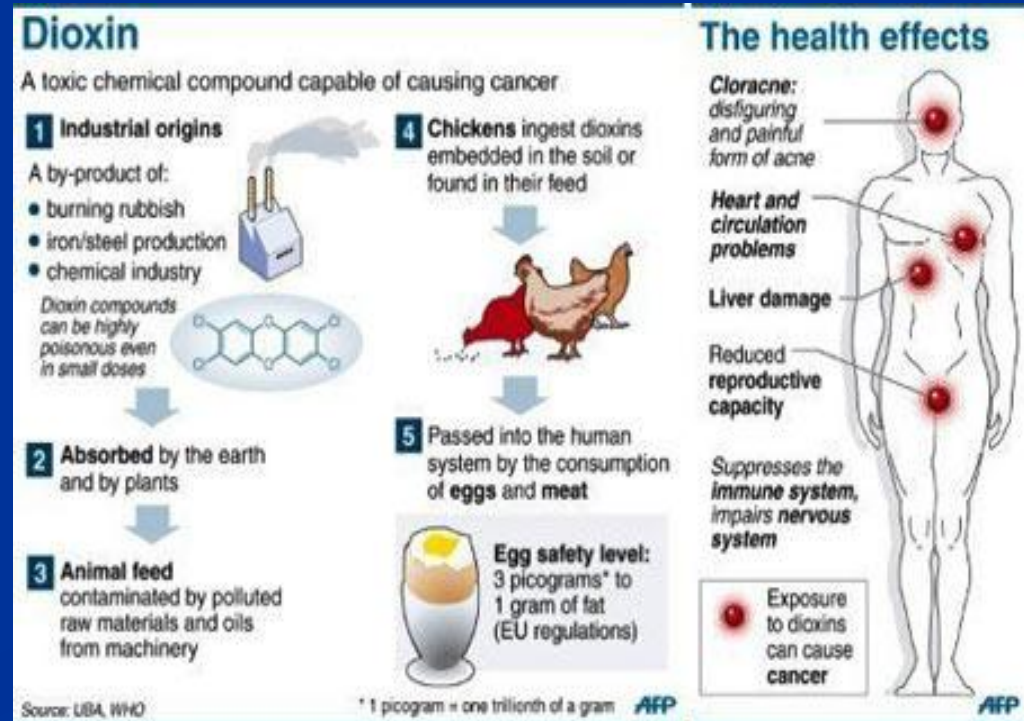
- Expunerea populației umane la acești compuși se poate face în primul rând prin **consumul de alimente contaminate**. **Fructele de mare, carnea, produsele lactate și ouăle pot acumula cantități mari de dioxine**. Odată cu fructele și legumele nespălate poate fi ingerate și particule de sol contaminat. De asemenea, **inhalarea aerului sau absorbția la nivelul tegumentului pot reprezenta surse de contaminare cu acești compuși**. Pe de altă parte expunerea la dioxine și furani poate surveni în cazul unor medii ocupaționale cum ar fi: **producerea erbicidelor, arderea necontrolată a deșeurilor, arderea substanțelor chimice și diferite accidente industriale**.

Expunerea oamenilor la dioxine și furani și efectele toxice

- Primele studii privind efectele dioxinelor asupra populației umane au fost efectuate asupra muncitorilor din industria chimică, expuși la dioxine, constatându-se efecte acute relativ blânde. Răspunsurile observate includ cloracnee, iar la un nivel ridicat de expunere, oboseală, stare de rău, tulburări ale sistemului nervos periferic, și toxicitate hepatică. Aceste simptome dispar, în general, după câțiva ani.

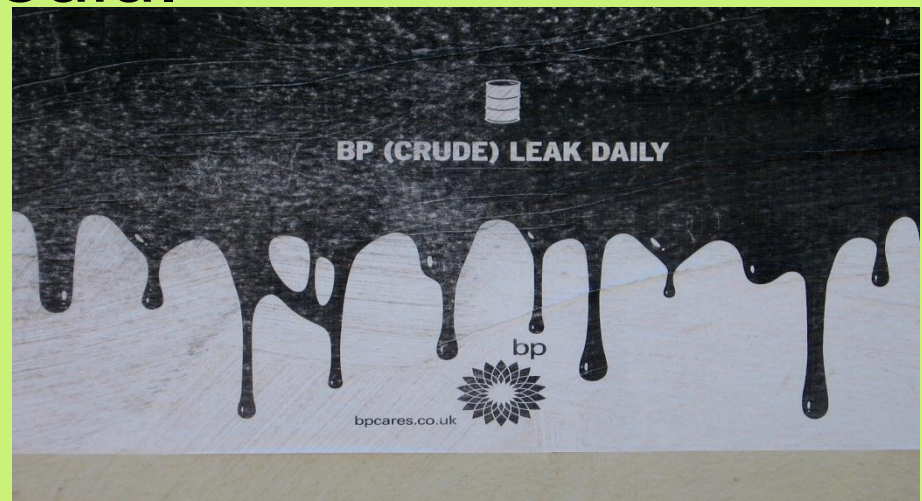
Expunerea oamenilor la dioxine și furani și efectele toxice

- studii recente au relevat faptul că dioxina tulbură diverse aspecte ale sexualității, are efecte neurologice și imunologice și este un puternic agent cancerigen.



Ecotoxicologia petrolului și a produselor petroliere

- Țițeiul și produsele petroliere sunt un grup de substanțe larg raspândite în lume, cu o structură chimică diversă. În pofida măsurilor de control, a exploataării și a transportului prezinta hazard larg raspândit pentru mediu.



Compoziția chimică

- *Petrolul brut (țițeiul)* Conține în amestec de sute de hidrocarburi lichide (80-90%) și gazoase dizolvate (4%). Pe lângă acestea mai conține acizi naftenici, asfaltiți, rezine, mercaptani, tiofeni, acridina, metale grele, apă.
- *Produsele petroliere* Conțin alcani liniari (cu greutatea moleculară mică precum hexan, heptan), cicloalcani și ciclohexan (în cantități mici), hidrocarburi aromatice (benzen, toluen).

Sursele de contaminare a mediului

- surse naturale (puțurile de petrol)
- surse antropogene (industria de extracție și prelucrare, apele reziduale de la rafinării, defecțiunile de etanșietate în conducte, scurgerile din tancurile corodate, depășirea capacității de depozitare a tancurilor în timpul umplerii, sistemul de transport etc.)



Cinetica și transformările în mediu

- Procesul de transformare chimică este un proces de dezagregare și se consideră că se termină într-un an.
- În atmosferă se găsesc sub formă de vapori. Aici au loc reacții de fotodegradare (fotooxidare), rezultând compuși mai mici.



Cinetica și transformările în mediu

- În sol compușii ajung fie prin deversare fie din atmosferă.
- Viteza de patrundere depinde de natura solului și de tipul de produs.
- Transformări substanțiale se fac prin procesul de descompunere microbiană (fungi: 60-82 % și bacterii: 40-50 %).
- Contaminarea solului are ca efect fie creșterea numărului de microorganisme, fie scăderea numărului lor (efect letal). Procesul de biodegradare se intensifică în condițiile creșterii suprafeței de răspândire.

Cinetica și transformările în mediu

- În apele de suprafață, după deversare, petrolul și produsele petroliere se găsesc în mai multe stări (forme):
- -peliculă fină la suprafața apei, care se extinde în direcția vântului cu 3–4 % din viteza vântului ajungând la grosimea $< 0,1$ mm, care apoi se fragmentează și se distribuie pe o suprafață foarte mare;
- -sedimente (fragmente de particule solide care plutesc un timp la suprafața apei și care apoi se depun în sediment);
- -emulsii de tip ulei-apă, apă-ulei (apar în condiții de vânt puternic prin dispersarea fragmentelor de peliculă, fiind transportate pe distanțe mari
- -suspensii în apă (fracțiuni adsorbite pe particule solide ca detritusuri, argilă, fitoplanton). De exemplu, în Marea Baltică, s-a constatat următoarea repartitie: film (peliculă)-0,4%, sediment-15 %, emulsii-64%, suspensii-17%.



Petrolul si produsele petroliere în ecosistemul acvatic

- Petrolul și produsele petroliere sunt asimilate de alge si organismele acvatic.
- Bioacumularea depinde de conținutul organismelor în lipide, de abilitatea de metabolizare, de tipul de produs (hidrocarburile simple sunt depurate rapid; acumularea este mai redusa).
- Metabolizarea este mai intensă la pești și nevertebrate (crustacee, viermi, echinoderme, insecte).



Toxicitatea

- peștii sunt printre cei mai sensibili
- nevertebratele au o sensibilitate intermediară
- algele și bacteriile sunt mai puțin sensibile
- nevertebratele bentice (de pe fundul apelor) sunt mai sensibile decât algele
- speciile pelagice (din masa apei) sunt mai sensibile decât crustaceele și moluștele bentice

Efectele toxice asupra plantelor

- - modificarea abundenței relative a speciilor
- - mortalitate crescută (ex. iarba de mare, algele)
- - crește sau scade biomasa (ex. microalgele)
- - scade fotosinteza
- Cauzele efectelor letale sau subletale deriva din alterarea fizico-chimică a mediului (scăderea O₂, N, modificarea pH-ului, scăderea penetrării luminii).

Efectele toxice asupra nevertebratelor

- apare mortalitate prin: - asfixie - toxicitate directă - absența hranei.
- De asemenea apar alterări morfo-functionale:
- -inhibarea reproducerii;
- -modificări comportamentale.

Efectele toxice asupra vertebratelor

- Pești
- -modificarea ratei cardiace si respiratorii;
- -hiperplazia branhiilor;
- -scăderea creșterii;
- -afectarea sistemului endocrin;
- -modificări comportamentale;
- -malformatii;
- -avortoni;
- -dezvoltare anormală;
- -anomalii celulare.

Efectele toxice asupra vertebratelor

- mamifere acvatice
- -iritatii oculare;
- -iritații cutanate;
- -afectarea înotului;
- -hemoragii gastro-intestinale;
- -blocaj renal;
- -modificari hematologice;
- -probleme respiratorii;
- -modificarea în compozitia speciilor.

Petrolul si produsele petroliere în ecosistemul terestru

- Plantele acumulează și metabolizează compușii petrolieri mai intens decât păsările și mamiferele.
- Efectele patogene asupra plantelor sunt:
- -reducerea creșterii;
- -reducerea ratei de reproducere.

Petrolul si produsele petroliere în ecosistemul terestru

- Efectele patogene asupra vertebratelor (păsări, mamifere) sunt:
 - -uscarea pielii
 - -iritarea mucoaselor
 - -diaree
 - -efecte narcotice
 - -efecte carcinogene
 - -moarte
- Efectele scad în timp deoarece în habitat rămân doar compusii cu biodisponibilitate scăzută.
- Efectele asupra animalelor salbatice sunt diminuate de comportamentul acestora, având în vedere că numeroase pasari și mamifere sunt mobile și evită zonele poluate.

Exxon Valdez – accident petrolier

















Bilant accident

- **Exxon Valdez by the numbers**
- 11 MILLION: Gallons of oil spilled into Prince William Sound from the Exxon Valdez in 1989
- 470 MILES: Distance the spilled oil drifted from Bligh Reef to the village of Chignik on the Alaska Peninsula
- 1,300 MILES: Miles of oiled shoreline, 200 of them heavily or moderately oiled
- \$2.1 BILLION: Amount Exxon estimates it spent cleaning up after the tanker spill over the following four summers
- \$1.045 BILLION: Amount Exxon paid in 1990s in criminal fines and civil settlements
- \$2.5 BILLION: Punitive damages the federal appeals court awarded in 2006
- 1 US gallon = 3.78541178 liters

Pulberi (particule)

- De obicei pulberile poluante, sunt clasificate în **primare** și **secundare**. **Pulberile primare** sunt mai mari (de obicei au diametrul între 1 -20 μm) și sunt emise direct în atmosferă printr-o varietate de procese chimice și fizice. **Pulberile secundare** sunt relativ mici și sunt formate prin reacții chimice ce au loc în atmosferă. Compoziția pulberilor variază de la un loc la altul, și include mii de entități care diferă în dimensiuni, suprafețe, și toxicitate. Particulele din majoritatea aerosolilor urbani s-au dovedit a conține urme ale unui mare număr de specii chimice potențial toxice, cum ar fi **plumbul, cadmiu, nichelul, seleniu, vanadiu, zincul, bromul, cobaltul, manganul, sulfați, și benzo [a] pirenul**.

Formarea pulberilor

- Pulberile provin atât din surse **naturale** cât și **antropice**. **Sursele naturale** includ: **cenușa vulcanică, particulele rezultate din incendiile spontane, particule fine de sol, săruri fine rezultate din evaporarea stratului superficial marin și oceanic, precum și particulele biologice, cum ar fi polenul, sporii de ciuperci**, etc. Particulele fine sunt, de asemenea, produse din reacțiile atmosferice între gaze, cum ar fi reacțiile fotochimice. **Sursele antropogene** includ o varietate de procese **industriale de combustie, minerit, emisiile autovehiculelor, surse casnice de încălzire și gătit, olărit, prelucrarea metalelor, precum și multe alte procese de fabricație**. În plus, **cultivarea terenurilor agricole** contribuie, de asemenea, cu cantități semnificative de particule prin lucrări de întreținere și curățare a terenurilor, precum și prin **activitățile de stingere a incendiilor**.

Efecte pulberilor asupra sănătății

- Toxicitatea pulberilor rezultă în general, din oricare dintre următorii factori.
- **Particulele pot fi ele însele toxice**, de exemplu, particulele care conțin metale și nemetale toxice, cum ar fi plumb, cadmiu, nichel, mercur, arseniu și radionuclizii.
- **Alternativ, particulele pot absorbi substanțe chimice toxice** (ex. substanțe potențial cancerigene), care cresc efectul lor fie prin creșterea gradului de penetrare a acestora în plamani, fie prin prelungirea timpului de staționare în căile respiratorii.
- De asemenea, **particulele pot servi ca nuclee de condensare pentru apa potabilă și alte substanțe sub formă de vapori, care produc picături** mici și astfel sporesc efectele biologice.
- În cele din urmă, în cazul în care există cantități mari în aerul respirat, **particulele pot suprasolicita aparatul mucociliar**, scăzând astfel viteza de îndepărtare a substanțelor chimice toxice din plămân.

Pneumoconioza – principala afecțiune

- Cercetătorii au identificat diverse boli specifice, pe baza elementelor chimice implicate în formarea **fibrozei**. De exemplu:
- **silicoza** rezultă din inhalarea de dioxid de siliciu (SiO_2);
silicatoza, din inhalarea de silicați;
- **sideroza**, din inhalarea de oxid de fier (Fe_2O_3);
- **talcoza**, din inhalarea de talc ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$);
barioza, din inhalarea de bariu (Ba),
- **berilioza**, din inhalarea de beriliu (Be),
- **azbestoza** din inhalarea de particule de azbest.

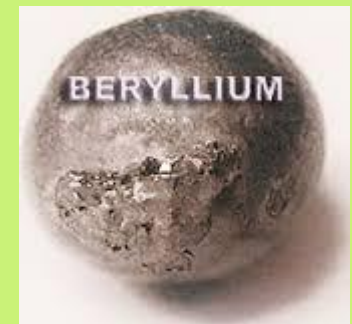
Silicoza

- Silicoza este considerată cea mai importantă dintre pneumoconioze, (bolile de praf ale plămânilor), nu numai din cauza efectului său grav și dăunător asupra sistemului respirator, dar și din cauza numărului mare de muncitori din întreaga lume, care sunt expusi riscului de a contracta această boală. **Silicoza acută**, se poate manifesta în **intervalul 8 -18 luni, după prima expunere**. **Silicoza cronică se pot dezvolta după o perioadă latentă de până la 20 de ani**. Acesta se întâlnește la persoanele cu expunere ocupațională la aer respirabil fără dioxid de siliciu cristalin, ca de exemplu, în industria minieră, fabricarea ceramicii, decuparea și șlefuirea piatrelor, producerea de țiglă și argilă, precum și fabricarea sticlei. Silicoza crește sensibilitatea persoanelor expuse, la diverse infecții respiratorii, în special **tuberculoză**



Berilioza

- Berilioza, se manifestă prin apariția de boli pulmonare și sistemice granulomatoase cauzate de expunerea la beriliu prin inhalare. Expunerea la compușii cu beriliu poate avea loc atât în cadrul industriei de producție și de fabricare a acestora, din întreținerea locuințelor, precum și din zonele de depozitare a deșeurilor solide. Pe de altă parte, beriliu este utilizat în tehnologii moderne (reactoare nucleare, echipamente electronice, sisteme de ghidare și navigație, piese de rachete, și scuturi termice). De asemenea, acesta este utilizat pe scară largă ca agent de aliere pentru cupru, deoarece adaugă rezistență la tracțiune, conductivitate și rezistență la coroziune.



Berilioza

- Cel mai frecvent simptom al beriliozei cronice este **dispneea** (respirație dificilă). Alte simptome includ: **tuse, oboseală, scădere în greutate, dureri în piept, semne de hipertensiune pulmonară, leziuni cutanate nodulare, și conjunctivită**. Intoxicația acută cu particule de beriliu determină **rinofaringită, traheobronșită, sau pneumonie chimică**, având ca rezultat **apariția edemului, inflamația țesutului pulmonar și necroză**. Gravitatea bolii clinice depinde în mare măsură de doza inhalată și de perioada de expunere la particulele de beriliu.
- Rezultatele obținute din experimentele pe animale și studiile epidemiologice umane sugerează existența unei legături între expunerea la beriliu și cancerul pulmonar la om.

Azbestoza

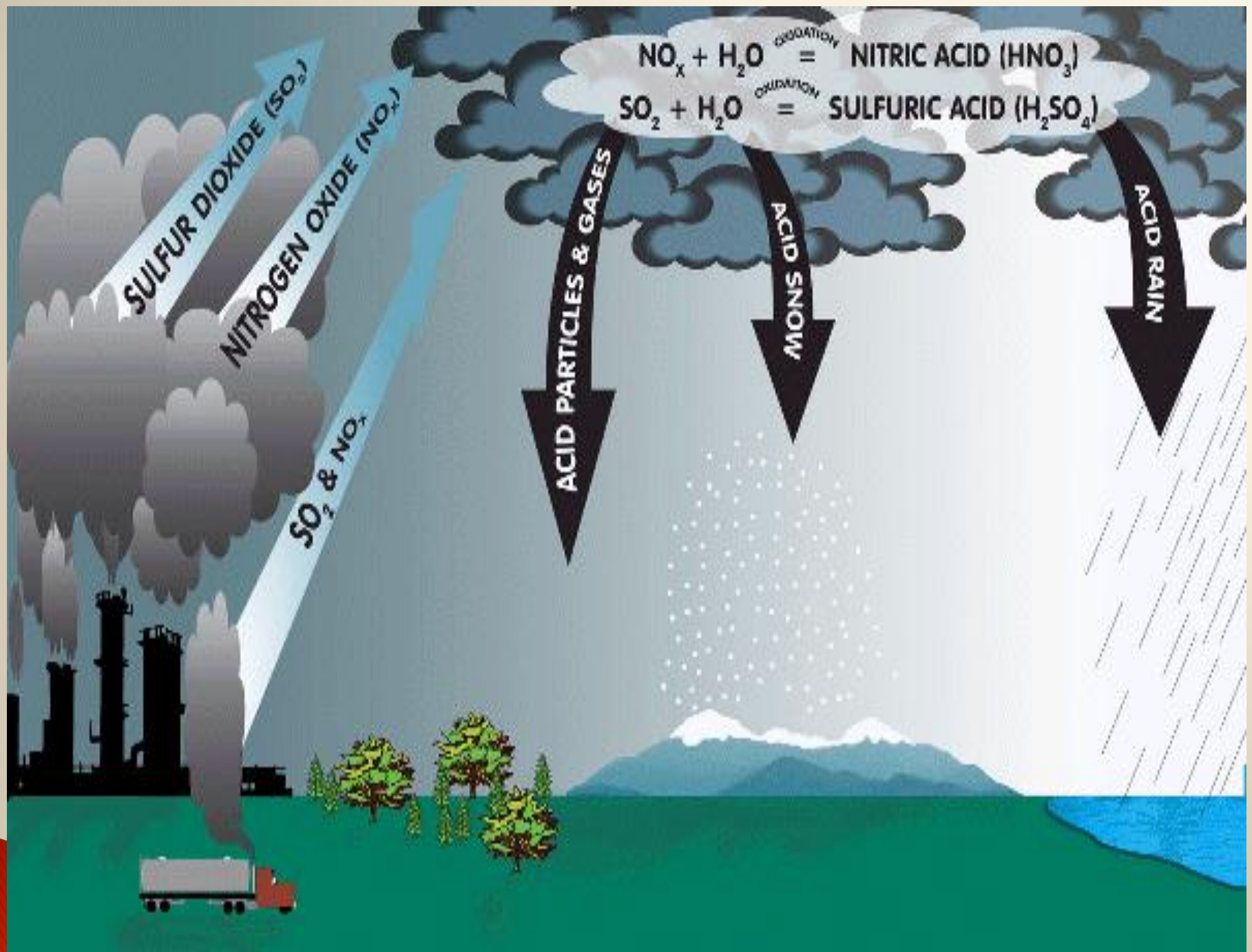
- Azbestoza se caracterizează prin fibroză pulmonară (cicatrizarea plămânilor). Mineralele de azbest, au o serie de proprietăți, care le-a făcut utile în aplicații comerciale. Acestea includ: **rezistență la tracțiune, stabilitate termică, izolare termică și electrică, abilitatea de a fi răsucite și rezistență la degradare chimică și biologică.** În general, azbestul a fost utilizat în confecționarea de **garnituri de frână, acoperișuri, căptușirea ambreiajelor, în izolația termică și electrică, fabricarea de filtre, garnituri, furtunuri de abur și de incendiu, produse din plastic, hârtie și alte produse.** Azbestul este eliberat în mediul înconjurător atât din surse naturale cât și antropice, și a fost detectat în aerul din interior și exterior, în sol, apa potabilă, alimente și medicamente. Azbestul a fost detectat, de asemenea, în calota glaciară din Groenlanda.

Azbestoza

- Căile potențiale de expunere a populației umane la azbest sunt inhalarea și ingestia. Cei mai expuși la intoxicația cu azbest sunt muncitorii din industria de profil (fabricarea produselor din azbest), dar și cei din industria de consum cum ar fi atelierele de reparații autovehicule, efectuarea de izolații din azbest etc. Efectele fibrelor de azbest asupra sistemelor biologice pot rezulta nu numai din proprietățile fibrelor în sine, dar, de asemenea, din contaminarea cu substanțe anorganice sau organice care apar în mod natural sau sunt adăugate în timpul operațiilor de prelucrare a azbestului. Pesoanele intoxicate cu azbest prezintă dificultăți de respirație, iar în cazuri extreme, pot muri de insuficiență cardiacă. Pe baza studiilor privind cancerigenitatea la om, azbestul și toate formele comerciale de azbest sunt acum recunoscuți ca fiind cancerigeni pentru populația umană. În plus, pot fi afectate și alte organe cum ar fi: tiroida, splina, pancreasul, inima, glandele suprarenale, rinichii, prostata, creierul și ficatul.

Compuși anorganici gazoși

- ▶ Dioxidul de sulf (SO_2)
- ▶ Dioxidul de azot (NO_2)
- ▶ Monoxidul de carbon (CO)
- ▶ Ozonul (O_3)



Dioxidul de sulf (SO_2)

- ▶ Dioxidul de sulf (SO_2) și trioxidul de sulf (SO_3) sunt doi oxizi de sulf (SO_x) considerați poluanți atmosferici de importanță majoră. De fapt, pe baza cantităților emise în atmosferă, SO_2 este considerat cel mai periculos dintre toți poluanții gazoși.

Principalele surse de dioxid de sulf

- ▶ Dioxidul de sulf prezent în atmosferă rezultă atât din **surse naturale** cât și **antropice**. Compușii cu sulf sunt emiși în mod natural din **activitatea vulcanică**, din **sarea de mare** la nivelul oceanelor și prin **descompunerea materiei organice** (mai ales ca hidrogen sulfurat). Cea mai mare parte a emisiilor antropice de sulf în atmosferă (aproximativ 95%) este sub formă de SO_2 . Principalele activități umane care determină emisia de SO_2 includ: **arderea produselor din cărbune și petrol, rafinarea petrolului, și topirea metalelor neferoase**. Cărbunii pot conține între 0,3 – 7% sulf atât sub formă organică cât și anorganică, în timp ce în produsele petroliere conținutul variază de la 0,2 la 1,7%, sulf organic.

Principalele surse de dioxid de sulf

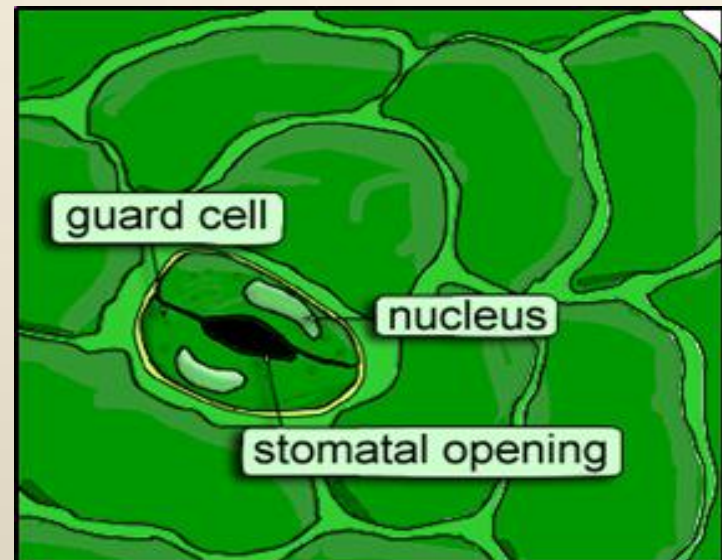
- ▶ Cel mai important compus din structura cărbunilor care conține sulf, este bisulfura de fier sau pirita (FeS_2)
- ▶ La temperaturi ridicate, pirita este oxidată prin reacțiile de mai jos
- ▶ $\text{FeS}_2 + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{SO}_2$
- ▶ $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeO}_3 + 8\text{SO}_2$
- ▶ În procesul de topire, minereurile sulfuroase de cupru, plumb și zinc sunt oxidate și se formează oxizi metalici. De exemplu, sulfura de zinc (ZnS) este convertită în oxid de zinc (ZnO), eliberând SO_2
- ▶ $2\text{ZnS} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{ZnO} + 2\text{SO}_2$

Principalele surse de dioxid de sulf

- ▶ Dioxidul de sulf este foarte solubil în apă (solubilitatea este de 11,3 g la 100 ml). Când dioxidul de sulf este emis în atmosferă, se poate dizolva în picăturile de ceață sau din nori, formând acid sulfuros (H_2SO_3), care este rapid oxidat de oxigenul molecular (O_2) la acid sulfuric (H_2SO_4). Formarea H_2SO_4 prin acest procedeu este mult facilitată de unele săruri metalice, care sunt, de asemenea, dizolvate în picăturile de apă. Amoniacul (NH_3) prezent în atmosferă va reacționa rapid cu H_2SO_3 sau cu H_2SO_4 pentru a forma sulfatul de amoniu sau bisulfatul de amoniu. Din atmosferă, dioxidul de sulf poate fi îndepărtat prin câteva procese care includ: îndepărtarea directă prin precipitații și depunerea ca bisulfat, încorporarea în picăturile de ceață și nori (unde este oxidat catalitic și fotochimic în sulfați) sau prin difuzie la suprafeța plantelor unde este absorbit și reacționează chimic. Acidul sulfuric este eliminat din atmosferă prin depuneri umede și uscate la suprafața pământului.

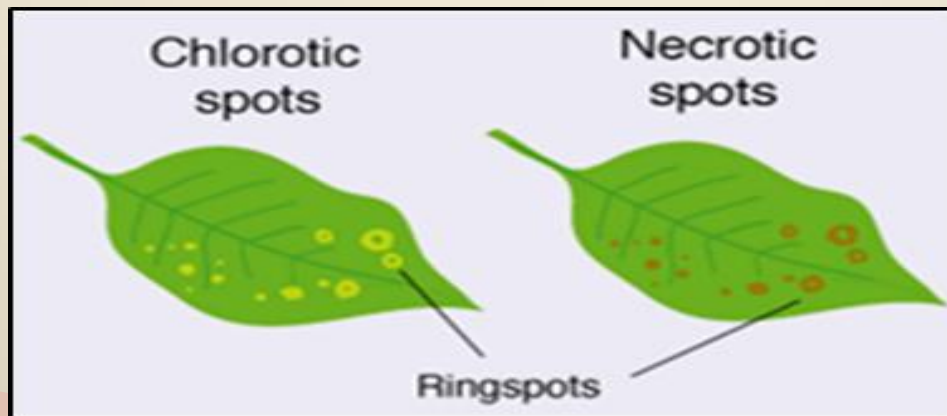
Efectele SO₂ la plante

- ▶ Dioxidul de sulf pătrunde în frunzele plantelor predominant prin difuzie gazoasă la nivelul porilor stomatelor, la fel ca și alți poluanți atmosferici. Numărul de stomate și dimensiunea deschiderii porilor sunt factori importanți care influențează absorbția SO₂. Alți factori, cum ar fi lumina, umiditatea, temperatura și viteza vântului, sunt, de asemenea, importanți, deoarece aceștia influențează turgescența celulelor de apărare (protecție) ale stomatelor



Efectele SO₂ la plante

- ▶ La concentrații scăzute de SO₂, celulele epidermice și de protecție ale stomatelor pot fi afectate, astfel încât porii stomatelor nu se mai închid, și permit pătrunderea în plantă a unei cantități mari și continue de dioxid de sulf. Ca urmare a absorbției prin frunze, SO₂ este translocat rapid spre alte organe ale plantei. Dioxidul de sulf poate să afecteze procesele de fotosinteză, transpirație, și respirație. Concentrațiile mari de SO₂ determină imediat reducerea proceselor de fotosinteză, respirație și transpirație. De asemenea, pot apărea leziuni ale frunzelor manifestate prin cloroză și necroză.



Efectele SO₂ la plante

- ▶ Metabolismul plantelor poate fi afectat de SO₂ într-o varietate de moduri:
 - ▶ ▪ stimularea metabolismului fosforului;
 - ▶ ▪ reducerea cantității de clorofilă la nivel foliar;
 - ▶ ▪ creșterea sau diminuarea cantității de carbohidrați;
 - ▶ ▪ inhibarea biosintezei lipidelor;
 - ▶ ▪ afectarea unor echipamente enzimaticice (ex. alanina, aspartat aminotransferaza, glutamat dehidrogenaza, malat dehidrogenaza, glicolat oxidaza, gliceraldehid- 3-fosfat dehidrogenaza, glucozo- 6-fosfat dehidrogenaza, fructozo- 1,6-bisfosfataza, ribulozo-5-fosfat chinaza, peroxidaza și superoxid dismutaza).

Efectele SO₂ la animale

- ▶ Deși SO₂ este un gaz iritant pentru ochi și tractul respirator superior, nu s-a constatat nici un traumatism major la animalele supuse experimental la concentrații rezonabile ale acestui gaz. Concentrații mai mari de 100 de ori față de cele întâlnite în mediul ambiant sunt necesare pentru a ucide animalele mici. Mortalitatea este asociată cu **congestia pulmonară, hemoragie, edem pulmonar, îngroșarea septurilor** (pereți despărțitori) **interalveolare** și alte modificări relativ nespecifice ale plămânilor (hemoragie pulmonară și hiperinflație). Aceste modificări au fost asociate cu **salivarea abundentă, lăcrimare, și respirație rapidă, superficială**. Alte simptome includ: **scăderea în greutate, pierderea părului, nefroza rinichilor, degenerarea miocardului, și îmbătrânire accelerată**.

Efectele SO₂ asupra sănătății umane

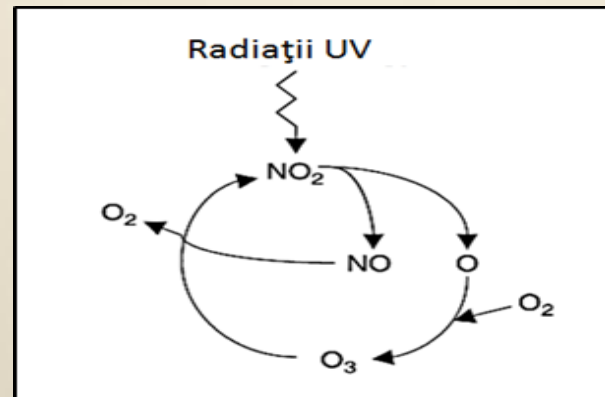
- ▶ Efectul SO₂ asupra sănătății umane variază semnificativ cu starea de sănătate și activitatea fizică a indivizilor. De exemplu, persoanele care suferă de astm sau sunt hiper-reactive sunt mult mai afectate de expunerea la dioxid de sulf. La aceste persoane poate să apară o bronhoconstricție rapidă, ceea ce duce la insuficiență respiratorie. În intoxicații cu dioxid de sulf la concentrații de 0,10–0,18 ppm, sunt afectate în mod reversibil funcțiile pulmonare. Intoxicațiile cronice duc la apariția bronșitelor cronice. Modificările includ, creșterea numărului și dimensiunilor celulelor epiteliului secretor atât în bronhii cât și în căile respiratorii periferice. Modificările sunt însoțite de o creștere a volumului de secreție de mucus. Aceste modificări sunt urmate de o îngroșare a mucoasei epiteliale și scăderea în diametru a căilor respiratorii.

Dioxidul de azot (NO₂)

- ▶ În atmosferă pot să apară următoarele forme de oxizi ai azotului: protoxid de azot (N₂O), monoxid de azot (NO), dioxid de azot (NO₂), trioxid de azot (N₂O₃), tetraoxid (N₂O₄) și pentaoxid de azot (N₂O₅). Dintre acești compuși, NO₂ este cel mai important poluant al aerului, pe de o parte datorită toxicității sale relativ ridicate, iar pe de altă parte datorită ubicuității sale în aerul înconjurător. Ceilalți oxizi de azot au o toxicitate relativ scăzută. Reacțiile chimice de bază implicate în formarea NO₂ sunt următoarele:
- ▶ $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$
- ▶ $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$
- ▶ Oxidul nitric format persistă atunci când temperatura scade brusc, așa cum se întâmplă de regulă în atmosferă.

Principalele specii reactive de azot existente în troposferă

- ▶ Mai multe specii reactive ale azotului, cum sunt: NO, NO₂, acid azotic (HNO₃), se întâlnesc în troposferă. Dintre acestea, NO₂ prezintă interes special pentru mediu înconjurător, deoarece joacă un rol complex și important în producerea de oxidanți fotochimici și depuneri acide. Dioxidul de azot este un poluant unic al aerului, pentru că absoarbe energia luminii ultraviolete și apoi este clivat la oxid nitric și oxigen atomic. Atomul de oxigen reacționează cu oxigenul molecular și formează ozonul (O₃). Ozonul rezultat reacționează apoi cu NO, și formează oxigen molecular și NO₂, încheindu-se astfel, ciclul fotolitic al NO₂.



Efectele dioxidului de azot la plante

- ▶ Plantele absorb oxizii de azot gazoși prin stomate. Dioxidul de azot este absorbit mai rapid decât monoxidul de azot, în principal, datorită reacției sale rapide cu apa. Dioxidul de azot absorbit la nivelul frunzelor este transformat în ioni nitrat (NO_3^-), și nitrit (NO_2^-), înainte ca planta să-i metabolizeze. Simptomele prezentate de plantele expuse la NO_2 sunt similare cu cele observate la plantele expuse la SO_2 , dar sunt necesare concentrații de NO_2 mult mai mari pentru a provoca leziuni acute. Alte căi biochimice afectate de prezența oxizilor de azot în plante includ: inhibarea biosintezei lipidelor, oxidarea acizilor grași nesaturați in vivo, și stimularea activității peroxidazei.

Efectele dioxidului de azot asupra animalelor și a sănătății umane

- ▶ Dioxidul de azot are efecte toxice asupra plămânilor și a căilor respiratorii periferice
- ▶ Dioxidul de azot este foarte reactiv și poate provoca bronșită și pneumonie, precum și creșterea susceptibilității la infecții respiratorii.
- ▶ Alte modificări fiziologice includ: încetinirea creșterii în greutate, alterarea componentelor celulare sanguine, reducerea cantității de hemoglobină, creșterea numărului de leucocite în sânge și alterarea activității fagocitare.

Efectele dioxidului de azot asupra animalelor și a sănătății umane

- ▶ În intoxicațiile cu concentrații mari de oxizi de azot se formează methemoglobina, care blochează transportul oxigenului de la plămâni la celule.

Nr.crt.	Nivelul MetHb (%)	Simptome
1	1 – 2	normal
2	< 10	fără simptome observabile
3	10 – 20	decolorarea tegumentului (mai ales a mucoaselor)
4	20 – 30	anxietate, dureri de cap, dispnee
5	30 – 50	oboseală, confuzie, amețeli, tahipnee, palpitații
6	50 – 70	comă, convulsii, aritmii, acidoză
7	> 70	deces

Monoxidul de carbon (CO)

- ▶ Monoxidul de carbon (CO) este un gaz inodor, incolor, insipid și se găsește în concentrații mari, mai ales în atmosfera urbană. Nu există nici un alt poluant gazos cu potențial toxic, în concentrații atât de mari, în mediul urban. Din punct de vedere istoric, expunerile timpurii au rezultat de la utilizarea lemnului de foc, iar apoi de la utilizarea cărbunelui pentru încălzirea locuințelor. Arderea combustibililor fosili, asociată cu dezvoltarea industriei, exploziile, incendiile din mine și gazele de iluminare preparate pe bază de cărbune, toate au fost surse de expunere. Migrația populațiilor de la sate, în orașe, a crescut procentul populației expuse, precum și numărul persoanelor care generează monoxid de carbon. Odată cu apariția automobilelor propulsate cu motoare cu combustie internă, emisiile de monoxid de carbon de la țevile de eșapament a devenit sursa majoră pentru expunerea umană. Există probleme serioase, de asemenea, ca urmare a expunerii la locul de muncă, la niveluri crescute de monoxid de carbon.

Monoxidul de carbon (CO)

- ▶ Monoxidul de carbon este de obicei format prin unul din următoarele trei procese:
 - ▶ ▪ arderea incompletă a combustibililor cu conținut de carbon;
 - ▶ ▪ reacții între CO₂ și materiale cu conținut de carbon la temperaturi ridicate;
 - ▶ ▪ disocierea de CO₂ la temperaturi ridicate. Arderea incompletă a carbonului sau compușilor cu conținut de carbon se produce atunci când oxigenul disponibil este în cantitate mai mică decât cantitatea necesară pentru arderea completă, când produsul final ar fi CO₂
- ▶ $2C + O_2 \rightarrow 2CO$
- ▶ $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$

Monoxidul de carbon (CO)

- ▶ Monoxidul de carbon este produs atunci când CO₂ reacționează cu materialele cu conținut de carbon, la o temperatură ridicată
- ▶ $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$
- ▶ Monoxidul de carbon poate fi generat și prin disocierea dioxidului de carbon în CO și O la temperaturi ridicate, așa cum se observă în reacția
- ▶ $\text{CO}_2 \longrightarrow \text{CO} + \text{O}$

Expunerea umană la monoxid de carbon

- ▶ Expunerea populației umane la CO are loc în principal din trei surse: aerul ambiant, expunerea profesională și fumul de țigară. Monoxidul de carbon prezent în mediul înconjurător este în mare măsură emis din gazele de eșapament (automobile, utilaje industriale), dar și din alte surse accidentale care includ incendiile unor locuințe (care pot conține mai mult de 50.000 ppm CO) precum și probleme de natură casnică (cum ar fi cuptoare defecte, arderea cărbunilor în locuințele prost ventilate, sau garaje conectate la spații de locuit). Persoanele cu risc de expunere profesională includ pompieri (> 10.000 ppm CO), poliția rutieră, minerii, muncitori din topitoriile de metale, bucătarii, vameșii și mecanicii din transport.

Efectele monoxidului de carbon asupra sănătății umane

- ▶ Monoxidul de carbon este toxic, deoarece intră în fluxul sanguin și reduce capacitatea celulelor roșii din sânge de a transporta oxigenul la organele și țesuturile organismului. Acțiunea toxică a monoxidului de carbon presupune formarea de carboxihemoglobină (HbCO).

- ▶
$$\text{CO} + \text{Hb} \leftrightarrow \text{HbCO}$$
- ▶ Afinitatea chimică a CO pentru Hb este de peste 200 de ori mai mare decât cea a O₂. Mai mult decât atât, în prezența CO, HbO₂ eliberează cu ușurință O₂ legat și preia CO pentru a forma HbCO.

- ▶
$$\text{HbO}_2 + \text{CO} \leftrightarrow \text{HbCO} + \text{O}_2$$

Efectele monoxidului de carbon asupra sănătății umane

- ▶ Hb nu va fi în măsură să transporte O₂ la țesuturi, afectând grav funcționarea normală a organismului, în special a inimii și a sistemului nervos central.

Nr.crt.	Nivelul HbCO (%)	Simptome
1	<1,0	Nici un efect aparent
2	2–4	Afectarea funcției vizuale, oboseală
3	2,0–4,5	Scăderea capacității de efort la pacienții cu angină
4	<5	scade vigilența
5	5–5,5	scade consumul de oxigen și capacitatea de efort fizic intens
6	5–17	Deprecierea percepției vizuale, scade dexteritatea manuală, scade capacitatea de învățare
7	20–25	Greață, slăbiciune (în special la nivelul picioarelor), vărsături ocazionale
8	> 40	comă și deces

Ozonul (O₃)

- Cea mai importantă sursă de O₃ care contribuie la poluarea atmosferică este smogul (ceața) fotochimic.

Tabelul III.4. Principalii compuși prezenți în smogul fotochimic

Compus	Formula chimică	Concentrația maximă (ppm)
Ozon	O ₃	0,1
Apă oxigenată	H ₂ O ₂	0,18
Peroxiacetil de azot	CH ₃ COO ₂ NO ₂	0,004
Formaldehidă	CH ₂ O	0,04
Aldehyde mari	RCHO	0,04
Acroleină	CH ₂ CHCHO	0,007
Acid formic	HCOOH	0,05

Efectele ozonului asupra plantelor

- ▶ Efectele evidențiate prin rezultatele experimentale întreprinse includ:
 - ▶ ▪ fie o creștere sau o scădere a creșterii plantelor;
 - ▶ ▪ plantele scad în dimensiune, greutate, și numărul de fructe;
 - ▶ ▪ scăderea lungimii tulpinilor și rădăcinilor;
 - ▶ ▪ scăderea cantității de ulei din semințele plantelor oleaginoase;
 - ▶ ▪ scăderea în mărime a inelului de creștere la plantele arboricole;
 - ▶ ▪ scăderea procesului de fotosinteză;
 - ▶ ▪ scăderea procentului de acizi grași nesaturați;
 - ▶ ▪ creșterea permeabilității membranelor celulare;
 - ▶ ▪ creșterea procesului respirator;
 - ▶ ▪ alterarea metabolismului intermediar.

Efectele ozonului asupra animalelor și a omului

- ▶ Ozonul și alți oxidanți fotochimici provoacă iritații ale tractului respirator și a ochilor. Modificări morfologice și funcționale apar în plămâni, la animalele de laborator supuse expunerii prelungite de ozon. Astfel de modificări ar fi bronșita cronică, bronșiolita și apariția fibrozei și a emfizemului pulmonar. Alte efecte fiziologice includ uscăciunea căilor respiratorii superioare, iritarea membranelor mucoase ale nasului și gâtului, iritații bronșice, dureri de cap, oboseală, și alterări ale răspunsului vizual. Studiile efectuate, sugerează că expunerea la ozon accelerează procesul de îmbătrânire.

Efectele ozonului asupra animalelor și a omului

- ▶ Principalele efecte biochimice al ozonului asupra organismului animal și uman includ: reacțiile cu proteinele și aminoacizii, reacțiile cu lipidele, formarea de radicali liberi, oxidarea compușilor sulfhidril și a nucleotidelor piridinice, precum și eliberarea de histamină care poate provoca stres. Cantitatea de lizozim în lacrimi, la persoanele expuse la smog s-a dovedit a fi cu 60% mai mică decât în mod normal. Activitățile unor enzime pot fi stimulate sau inhibate, la animalele expuse la O₃. De asemenea, ozonul poate oxida nucleotidele piridinice din moleculele de NADH și NADPH, cofactori ai unor enzime implicate în metabolismul carbohidraților.

Toxine

O toxină este o substanță toxică, care este produsă de un organism viu și poate provoca efecte adverse altor organisme vii. Toxinele, indiferent dacă sunt produse de animale, plante, insecte sau microorganisme, sunt **produși metabolici**, care au evoluat ca mecanisme de apărare, în scopul îndepărtării și distrugerii animalelor de pradă sau a agenților patogeni.

Funcție de organismele care sintetizează acești compuși, toxinele pot fi clasificate în: **toxine bacteriene, micotoxine, algotoxine, toxine de origine vegetală (fitotoxine) și toxine de origine animală (zootoxine).**

Toxine bacteriene

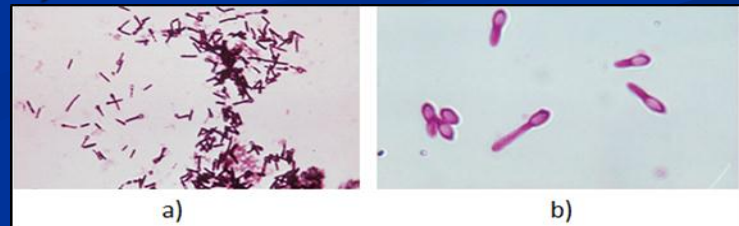
- Toxinele bacteriene sunt compuși toxici produși de bacterii. Din punct de vedere chimic, sunt substanțe organice de natură proteică sau polizaharidică cu o varietate de proprietăți enzimatică. Atunci când toxinele sunt eliberate de celulele bacteriene în mediul înconjurător, acestea poartă numele de **exotoxine bacteriene**. Exotoxinele pot acționa în absența bacteriilor care le sintetizează, prezentând individualitate antigenică. Dacă toxinele sunt eliberate din celulă numai prin liza acesteia, toxinele se numesc **endotoxine bacteriene**. Endotoxinele coexistă împreună cu bacteriile vii care le produc, și nu pot fi active în mediul înconjurător, ci doar în interiorul organismelor unde se dezvoltă specia bacteriană. Numai exotoxinele pot produce intoxicații acute în dependență de doză.

Toxine bacteriene

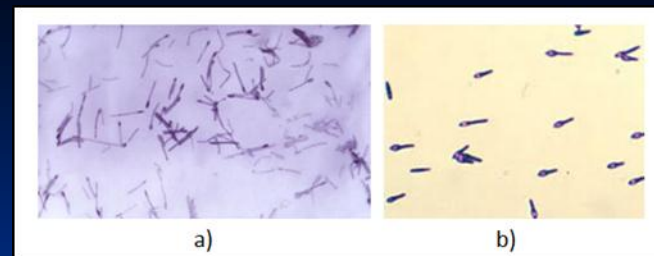
- Exotoxinele bacteriene includ unele dintre cele mai toxice substanțe cunoscute, cum ar fi toxina **tetanică, toxina botulinică, toxina difterică și toxina stafilococică**. Toxinele bacteriene pot fi extrem de toxice pentru mamifere și pot afecta o varietate de sisteme și organe, inclusiv sistemul nervos și sistemul cardiovascular.

Toxine tetanice

- Specia bacteriană *Clostridium tetani* produce două exotoxine, **tetanolizina** și **tetanospasmina**. Funcția tetanolizinei nu se cunoaște cu certitudine. Tetanospasmina este o **neurotoxină** și determină manifestările clinice ale tetanosului. Tetanospasmina este una dintre cele mai puternice toxine cunoscute. Doza letală umană minimă estimată este de **2,5 nanograme** pe kilogram corp. Manifestările clinice tipice ale tetanosului apar atunci când toxina tetanică interferează cu eliberarea de neurotransmițători (acetilcolinesteraza), blocând transmiterea impulsurilor. Acest lucru duce la contracții musculare involuntare și spasme. De asemenea, pot să apară convulsii, iar sistemul nervos autonom poate fi afectat.

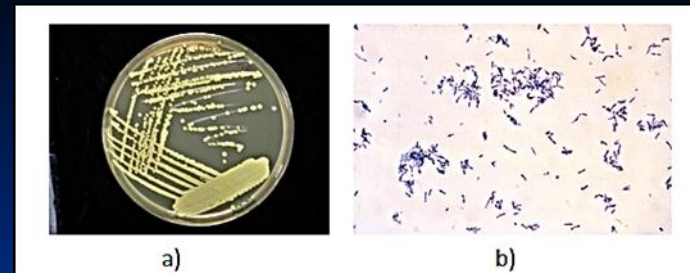


Toxina botulinică



- Botulismul este produs de un grup de microorganisme anaerobe formatoare de spori, care aparțin genului *Clostridium*. Tipurile de toxine botulinice sunt clasificate ca A, B, C, D, E, F și G. Botulismul uman este produs de tulpini de *Clostridium botulinum*, care produc tipuri de toxine A, B și E. Mecanismul de acțiune al toxinei botulinice este acela de blocare a transmiterii impulsurilor nervoase prin sinapse și, în special, prin sinapsele neuro-musculare motorii. Botulina acționează la nivelul membranei presinaptice și blochează eliberarea de acetilcolină în spațiul sinaptic și astfel, impulsul nervos nu se mai transmite de la un neuron la altul, sau de la terminația nervoasă la fibra musculară. Cea mai sensibilă musculatură la acțiunea toxinei botulinice este musculatura internă a ochilor și fibrele musculare striate de la nivelul faringelui, care pot fi paralizați încă de la debutul intoxicației. Simptomele inițiale se pot produce după 18 până la 36 de ore după ingestie. Primele simptome includ: greață, vărsături, crampe abdominale sau diaree, uscarea gurii, închețarea vederii și diplopie.

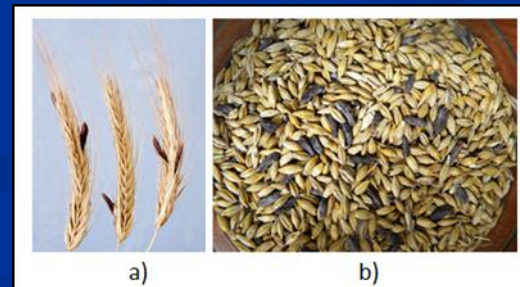
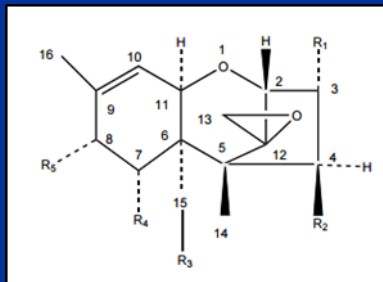
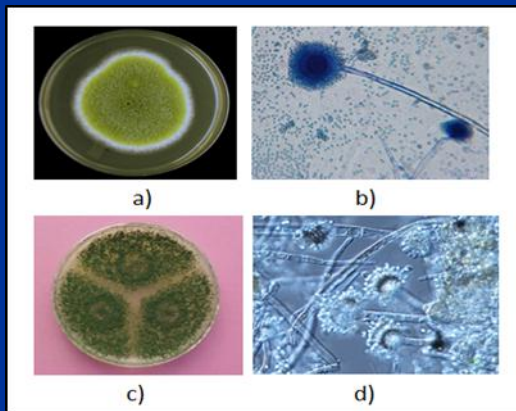
Toxina difterică



- Difteria este o boală acută, mediată de toxina difterică, produsă de bacteria *Corynebacterium diphtheriae*. Calea de pătrundere în organism este la nivel nasofaringian. Micoorganismul produce toxina care inhibă sinteza proteinelor celulare și este responsabilă pentru distrugerea țesuturilor locale și formarea unei pseudomembrane. Toxina produsă la nivelul membranei este absorbită în fluxul sanguin și apoi distribuită la țesuturile organismului. Această toxină este responsabilă de apariția unor complicații majore, cum ar fi miocardita și nevrita și poate duce, de asemenea, la scăderea numărului de trombocite (trombocitopenie) și la eliminarea de proteine prin urină (proteinurie).

Micotoxine

- Micotoxinele sunt metaboliți secundari sintetizați de unii fungi microscopici (mucegaiuri), care au capacitatea de a afecta atât sănătatea umană, cât și sănătatea animală și productivitatea acestora. Cele mai periculoase micotoxine pentru sănătatea umană și a animalelor sunt **alcaloizii ergotici** produși de tulpini de *Claviceps sp.*, **aflatoxinele** produse de tulpini de *Aspergillus sp.* și **trihotecinele** produse de mai multe genuri de fungi imperfecti, în principal, tulpini de *Fusarium sp.*



Micotoxine

- Există două tipuri de efecte ale intoxicației cu **alcaloizi ergotici** și anume, cangrena și convulsiile. Diferențele se pot datora diferitelor tipuri de alcaloizi prezenți în scleroți. Deoarece unii alcaloizi ergotici sunt vasoconstrictori și prezintă proprietăți farmacologice benefice, sunt utilizați în scop terapeutic.
- Expunerea cronică la **aflatoxină** duce la apariția cancerului la om. Aflatoxină B1, cea mai toxică dintre aflatoxine, trebuie să fie activată enzimatic pentru a-și exercita efectul cancerigen.
- Efectele majore ale **tricotecenelor** în funcție de concentrația acestora la nivelul organismului contaminat sunt următoarele: se reduce absorbția hranei la animale, vărsături, diaree, anorexie și ataxie. Sunt inhibitori puternici ai sintezei proteinelor, intervenind în dezagregarea poliribozomilor.

Toxine sintetizate de macromicete

- Cele mai multe toxine au fost bine studiate și sunt descrise în literatura de specialitate, cum ar fi **amatoxinele**, care sunt citotoxice și pot provoca efecte nocive la rinichi și ficat și **orelaninele**, care sunt nefrotoxice.
- Genul Amanita
- Genul Cortinarius
- Genul Gyromitra
- Genul Psilocybe



a)



b)



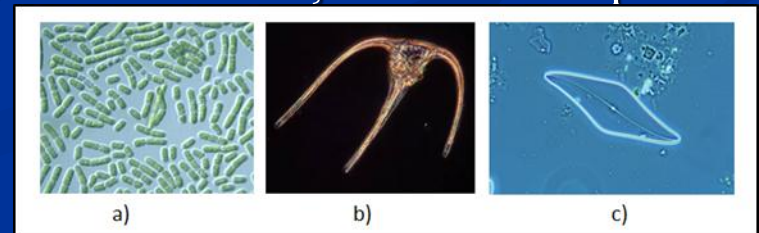
c)



d)

Algotoxine (toxine algale)

- Toxinele produse de alge, sunt definite în sens larg pentru a prezenta produsele chimice matrice, sintetizate de mai multe specii de cianobacterii (bacterii albastre-verzi), dinoflagelate și diatomee
- Toxinele produse de aceste organisme marine și de apă dulce, de multe ori se acumulează în peștii și crustaceele care populează apele, provocând atât intoxicații umane cât și animale.
- Spre deosebire de multe dintre toxinele microbiene, toxinele algale sunt în general stabile termic și, prin urmare, nu sunt inactivate prin metodele de gătit, ceea ce crește riscul expunerii umane și a toxicității.



Fitotoxine

- Toxinele din plante sunt substanțe produse ca metaboliți secundari, care au proprietăți identice cu toxinele extracelulare bacteriene. Pot avea atât efecte benefice, cât și dăunătoare, pentru ființele umane și animale. La unele specii de plante constituenții toxici apar în toate organele plantei, în timp ce în alte plante sunt concentrate în una sau mai multe părți ale acesteia. De asemenea, gradul de toxicitate depinde, de zona în care cresc plantele, de factorii climatici, inclusiv microclimatul local (lumină, căldură, umiditate), de sezonul de creștere, de tipul de sol, fertilizantii aplicați, precum și de specia de plantă și de vârsta acesteia. Starea materialului vegetal toxic este la fel de important (uscat, măcinat, fiert, ceai).

Fitotoxine

- Toxinele produse de plante pot pătrunde în organismul uman sau animal, fie prin inhalare, prin înghesție sau prin contact dermic. La nivelul organismului, fitotoxinele acționează asupra unor celule și țesuturi prin modificarea unor mecanisme specifice care implică enzime, receptori și chiar materialul genetic. Pot produce o gamă largă de efecte secundare cum ar fi: prurit, greață, vărsături, precum și efecte toxice majore cum ar fi psihoză, paralizie, teratogenitate, aritmii. Cele mai toxice și periculoase sunt glicozidele cianogenice (durina, linamarina, lotaustralina), deoarece în prezența enzimelor specifice din organismul uman sau animal, hidrolizează și pun în libertate acidul cianhidric.

Zootoxine

- Animalele și-au dezvoltat diferite strategii pentru a captura prada cu care se hrănesc și, de asemenea, diverse mijloace pentru a se apăra de animalele de pradă.
- Din punct de vedere chimic, toxinele sintetizate de animale pot fi, enzime, peptide neurotoxice și cardiotoxice, proteine, amine biogene, alcaloizi, glicozide, terpene, și altele. În multe cazuri, veninurile sunt amestecuri complexe, care includ atât proteine cât și molecule mai mici, iar exprimarea efectului toxic, depinde de interacțiunea dintre aceste componente. De exemplu, veninul de albine conține o amină biogenă (histamina), trei peptide (apamina, melitina, peptida de degranulare a mastocitelor), și două enzime (fosfolipaza A, hialuronidaza)

ADITIVII ALIMENTARI

prin aditivi alimentari se intelege orice substanta care in mod normal nu este consumata ca aliment in sine si care nu este utilizata ca ingredient alimentar caracteristic, avand sau nu valoare nutritiva, prin a carei adaugare intentionata la produsele alimentare in scopuri tehnologice pe parcursul procesului de fabricare, prelucrare, preparare, tratament, ambalare, transport sau depozitare a unor asemenea produse alimentare, devine sau poate deveni ea insasi sau prin derivatii sai, direct sau indirect, o componenta a acestor produse alimentare.

ADITIVII ALIMENTARI

- substante care se folosesc la prepararea unor produse alimentare in scopul ameliorarii calitatii acestora sau pentru a permite aplicarea unor tehnologii avansate de prelucrare
- orice substanta naturala sau sintetica, pe care producatorul o introduce in aliment in cantitate foarte mica, cu scopul de a prelungi durata de pastrare a produsului sau pentru a-i conferi insusiri senzoriale (organoleptice) atragatoare, asa cum doreste consumatorul: aspect, consistenta, culoare, miros, aroma, gust, fragezime etc.

Clasificare – Codificare

- **a) coloranți E 100 – E 182**, sunt substanțe care redau sau intensifică culoarea produselor alimentare și pot fi constituenți naturali ai produselor alimentare și/sau alte surse naturale, care în mod normal nu sunt consumați ca alimente în sine și nu sunt utilizați ca ingrediente caracteristice în alimentație.
- **b) conservanți E 200 – E 297**, sunt substanțe care prelungesc durata de conservare a produselor alimentare, protejându-le împotriva alterării cauzate de microorganisme;
- **c) antioxidanți E 300 – E 390**, sunt substanțe care prelungesc durata de conservare a produselor alimentare, protejându-le împotriva alterării cauzate de oxidare, cum ar fi rănecizarea grăsimilor și modificarea culorii;
- **d) emulgatori E 400 – E 496**, sunt substanțe care permit formarea sau menținerea unui amestec omogen de două sau mai multe faze nemiscibile cum ar fi uleiul și apa din produsele alimentare;

Clasificare – Codificare

- **e) săruri de topire E 400 – E 496**, sunt substanțe care dispersează proteinele din brânzeturi și distribuie astfel, omogen grăsimile și alte componente;
- **f) agenți de îngroșare E 400 – E 496**, sunt substanțe care măresc vâscozitatea unui produs alimentar;
- **g) gelifianți E 400 – E 496**, sunt substanțe care conferă produsului alimentar consistență, prin formarea unui gel;
- **h) stabilizatori E 400 – E 496**, sunt substanțe care permit menținerea stării fizico-chimice a unui produs alimentar. Stabilizatorii conțin substanțe care permit menținerea unei dispersii omogene a doua sau mai multe substanțe nemiscibile într-un produs alimentar, care stabilizează, conservă sau intensifică culoarea existentă a unui produs alimentar;
- **i) stimulatori de arome E 600 – E 640**, sunt substanțe care intensifică aromele produselor alimentare;
- **j) acidifianți E 300 – E 390**, sunt substanțe care măresc aciditatea unui produs alimentar și/sau îi conferă un gust acru;

Clasificare – Codificare

- **k) corectori de aciditate E 300 – E 390**, sunt substanțe care modifică sau limitează aciditatea sau alcalinitatea unui produs alimentar;
- **l) antiaglomeranți E 500 – E 580**, sunt substanțe care reduc tendința de aglomerare a particulelor dintr-un produs alimentar;
- **m) amidon modificat E 1400 – E 1450**, substanță obținută cu ajutorul unuia sau mai multor tratamente chimice sau enzimaticice ale amidonului alimentar;
- **n) îndulcitori E 900 – E 999**, substanțe care înlocuiesc glucidele naturale;
- **o) agenți de afânare E 400 – E 496**, substanțe sau combinații de substanțe care eliberează gaze și măresc astfel volumul aluatului;
- **p) antispumanți E 500 – E 580**, substanțe care previn sau limitează formarea spumei;
- **q) agenți de glazurare E 900 – E 999**, substanțe care aplicate pe suprafața produsului alimentar îi conferă un aspect strălucitor sau îi asigură un strat protector;

Clasificare – Codificare

- **r) amelioratori de faină E 500-E 580**, substanțe care adăugate la faină sau aluat îi îmbunătățesc calitățile panificabile;
- **s) agenți de întărire E 500 – E 580**, substanțe care permit formarea sau menținerea fermă sau crocantă a țesuturilor fructelor sau legumelor sau care în contact cu gelifiantii formează sau întăresc un gel;
- **t) agenți de umezire E 1200 – E 1202**, substanțe care previn uscarea produselor alimentare, compensând efectul unei umidități atmosferice scăzute, sau favorizează dizolvarea unui praf într-un mediu apos;
- **u) agenți de sechestrare E 400 – E 496**, substanțe care formează complexe chimice cu ioni metalici;
- **v) enzime E 1100 – E 1105**

Sursele aditivilor alimentari

- Aditivii alimentari sunt substante mai rar extrase din materii prime naturale, de cele mai multe ori fiind de sinteza.
- Aromele naturale provin din diverse materii prime, putandu-se recupera in timpul proceselor tehnologice. Exista si substante ce pot fi folosite prin incapsulare.
- Aromatizatii sintetici sunt admisi numai pentru aromatizarea produselor zaharoase, de patiserie, inghetata, ciocolata, margarina, bauturi alcoolice distilate si altor produse conform normelor in vigoare.

criterii de utilizare a aditivilor alimentari

- Utilizarea aditivilor implica un anumit risc determinat de efectele negative, chiar toxice, pe care le pot exercita
- Multi aditivi nu necesita o expertizare aprofundata, deoarece ei fac parte din compozitia normala a unor alimente consummate de mii de ani de catre oameni.

Aditivi naturali

- acidul citric – E 330, cunoscut si folosit ca “sare de lamiae” este principalul acid al fructelor citrice- lamai, portocale, mandarine, grepfruit,
- acidul tartaric –E 334, principalul acid din struguri,
- acidul malic – E 296, principalul acid din mere ,pere, gutui,
- acidul ascorbic (vitamina C) – E 300, din fructe si legume,
- acidul lactic – E 270, din iaurt, lapte batut, sana, chefir,etc.,
- acidul acetic – E 260,din oțet,
- pectinele – E 440, din multe fructe si legume: mere, pere, gutui, capsuni, coacăze, morcovi, etc,
- lecitina – E 322, din galbenusul de ou, grăsimile laptelui, ficat, creier, soia,
- celuloza – E 461, din fructe, legume, leguminoase, semințe de cereale, pâine neagra si intermediara etc.

Coloranți naturali

- carotenul (E 160a),
- capsaicina (E160c),
- ruxibantina (E 160d),
- luteina (E 161),
- rosu de sfecla (E 162),
- riboflavina (E 101)

Utilizarea aditivilor

- Folosirea aditivilor alimentari nu se justifica decat daca raspunde unuia sau mai multor din urmatoarele scopuri:
- - conservarea calitatii nutritive a unui produs alimentar;
- - imbunatatirea insusirilor de conservabilitate sau stabilitate;
- - sporirea interesului consumatorilor pentru produsele alimentare;
- - marirea aportului de componenti nutritivi in alimentele dietetice sau de regim.

Efectul aditivilor alimentari asupra sănătății umane

- Efectele aditivilor alimentari asupra sanatatii consumatorilor sunt inca insuficient cunoscute mai ales in ceea ce priveste efectul in timp. Numai studii de lunga durata si experiente efectuate pe un numar mare de subiecti ar putea aduce date precise

Efectul aditivilor alimentari asupra sănătății umane

- Principalele riscuri pe care le presupune utilizarea aditivilor sunt:
- iritarea mucoaselor tubului digestiv (mai ales unii conservanți au acest efect)
- obliga organismul să folosească unii nutrienți (ex. glicocol, metionina, cisteina, glutatión, acid glicuronic) pentru transformarea unor aditivi în produși nenocivi și ușor de eliminați pe cale renală
- modificări enzimatice în tubul digestiv și pe “ piața metabolică ” (ex. acidul formic, acidul boric, urotropina)
- inactivarea unor vitamine (ex. bioxidul de sulf și generatorii de bioxid de sulf inactivează vitamina B1)
- modificări ale florei intestinale (ex. unii conservanți cu efecte antiseptice sau antibiotice)
- stări alergice (ex: tartrazina, colorant sintetic, poate produce asemenea stări)
- efect metemoglobinizant și formare de nitrosamine (azotați, azotiti)
- posibile efecte cancerigene și teratogene (au fost suspectați coloranții sintetici)
- hiperconsum alimentar datorită însușirilor senzoriale atragătoare, conferite alimentelor (acestea sunt consumate nu numai pentru a potoli foamea , ci și din plăcere; consecințe: risc de obezitate, dislipidemii, ateroscleroza, hipertensiune arterială, diabet, accidente vasculare, etc)

TRANSPORTUL ȘI COMPORTAREA SUBSTANȚELOR TOXICE ÎN MEDIU

O substanță toxică prezentă în mediu, la un moment dat în timp și spațiu poate avea trei posibile destinații:

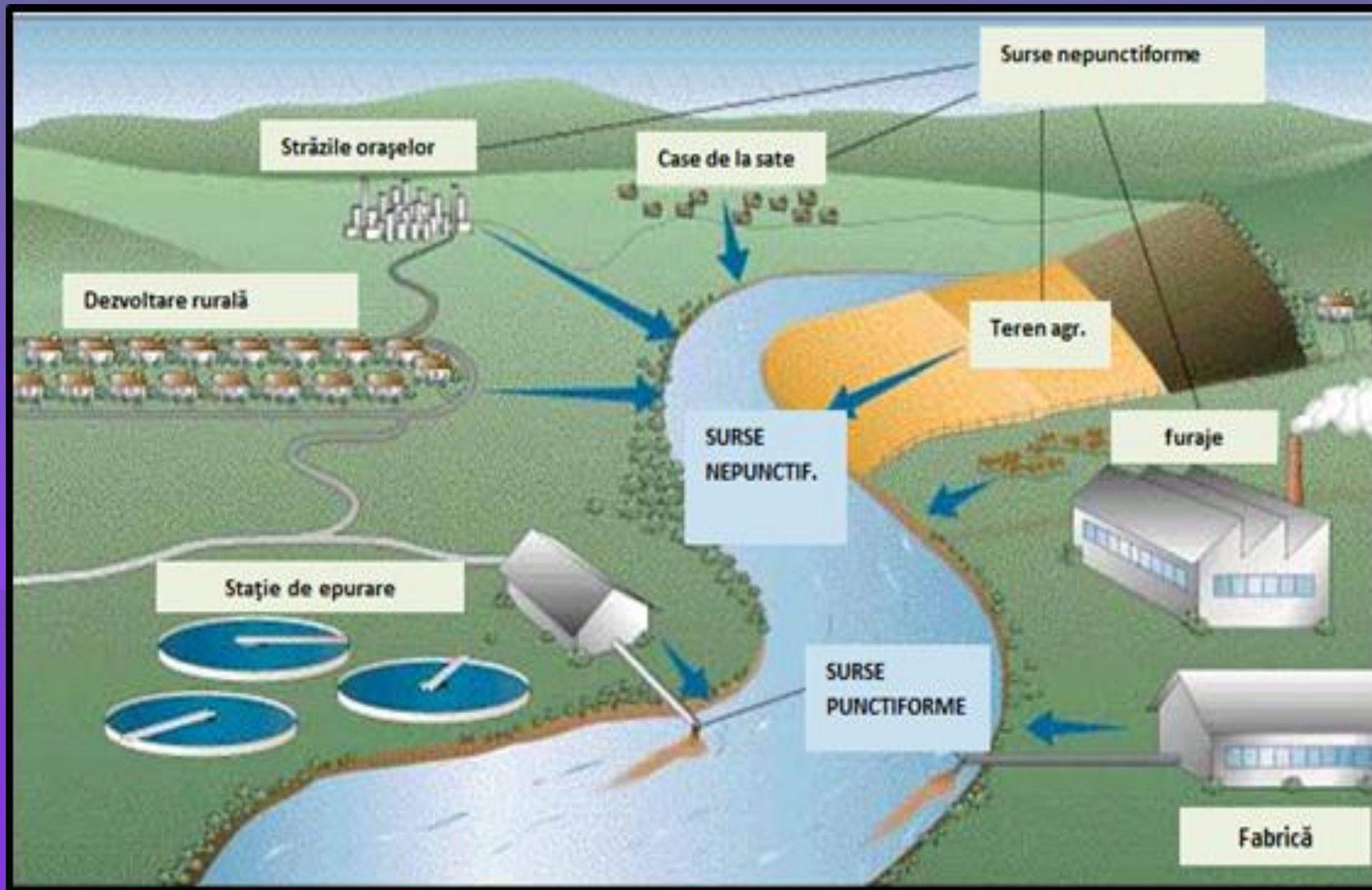
- poate fi staționară și poate crește nivelul toxicității locului unde se află;
- poate fi transportată către altă locație;
- poate fi transformată în altă specie chimică.

Contaminarea mediului și expunerea care rezultă din utilizarea compușilor chimici potențial toxici este modificată de transportul și transformarea acestora în mediu. Diluarea și degradarea pot atenua emisia sursei, în timp ce procesele prin care se concentrează și se acumulează substanțele toxice pot mări emisia sursei. Soarta unei substanțe chimice depinde de caracteristicile sale și de proprietățile fizico-chimice, în combinație cu caracteristicile mediului în care acestea sunt deversate.

Surse ale substanțelor toxice în mediu

- Sursele poluante pot fi clasificate ca surse punctiforme și surse nepunctiforme.
- Sursele punctiforme sunt mici scurgeri de substanțe chimice, care de obicei, pot fi identificate și măsurate, cum ar fi deversările industriale sau municipale ale efluenților, scurgerile de substanțe chimice sau petroliere, coșurile de fum și alte evacuări atmosferice staționare.
- Sursele nepunctiforme sunt caracterizate prin eliberări mult mai difuze de substanțe toxice, dar pe suprafețe mult mai mari, fără a putea fi identificat un singur punct de intrare în mediu, cum ar fi pesticidele din agricultură, noxele mașinilor, exploatările miniere etc. Adesea, sursele nepunctiforme sunt compuse din mai multe surse punctiforme cum ar fi fosele septice, emisiile de la automobile, care nu pot fi considerate ca surse punctiforme.

Surse ale substanțelor toxice în mediu



Procese de transport ale substanțelor toxice în mediu

- Transportul substanțelor poluante se poate realiza prin mecanisme de **advecție** și de **dispersie**. Aceste două mecanisme acționează întotdeauna împreună, iar în cazul emisiilor continue a unui poluant în aer sau apă, distribuția acestuia în mediu duce la formarea unei pene.

Procese de transport ale substanțelor toxice în mediu

- **Advecția**
- Advecția este mișcarea pasivă a unui compus chimic în compartimentele de mediu. Se pot distinge două tipuri de mecanisme de transport și anume:
 - □ **transport în cadrul aceluiași compartiment (transportul omogen);**
 - □ **transport între compartimente (transport heterogen).**
- Transportul unui compus toxic în cadrul aceluiași compartiment este foarte important în cazul mediilor mobile (aer, apă, apă subterană), în timp ce transportul între compartimente este deosebit de important pentru fazele staționare (sol, sediment). Advecția determină deplasarea unui compus chimic dintr-un loc în altul, ca rezultat al mobilității mediului în care se află. Din momentul în care sunt emiși, compușii toxici sunt transportați de vânt sau curenții de apă pe durata timpului lor de staționare în acel mediu.

Procese de transport ale substanțelor toxice în mediu

- **Difuzia**
- Difuzia reprezintă procesul de transport al unei substanțe chimice printr-o mișcare aleatorie, datorită existenței unei stări de dezechilibru. De exemplu, procesul de difuzie determină mișcarea unei substanțe chimice într-o fază (apă) dintr-o zonă cu concentrație relativ ridicată, într-o altă zonă cu concentrație mai mică până când produsul chimic este distribuit omogen în toată faza. De asemenea, transportul difuziv va conduce o substanță chimică între medii (de exemplu, apă și aer) până când concentrațiile lor de echilibru sunt atinse și, prin urmare, potențialele chimice sau fugacitățile sunt egale în fiecare fază.
- Fugacitate = măsură folosită pentru determinarea însușirilor gazelor reale prin raportarea acestora la gazele ideale

Procese de transformare ale substanțelor toxice în mediu

- Reacțiile de transformare pot fi împărțite în două grupe și anume:
- □ **reacții reversibile** care presupun un schimb continuu a stării chimice ale substanțelor (ex. **ionizarea, complexarea**);
- □ **reacții ireversibile** care transformă un compus chimic în alt compus (**hidroliza, fotoliza și multe reacții de reducere, biodegradarea**).

Reacții reversibile

- **Ionizarea**
- Ionizarea se referă la disocierea unui compus chimic neutru în specii chimice încărcate ionic, sau procesul prin care atomii câștigă sau pierd electroni. Pot apărea două cazuri: **atomii pot pierde electroni** sau **electronii sunt capturați de câmpul nucleului atomului rezultând ioni pozitivi și respectiv, negativi**. Evoluția și toxicitatea unei substanțe chimice pot fi influențate prin reacții simple de ionizare.
- **Complexarea și speciația chimică**
- Sistemele naturale conțin mai multe substanțe chimice care sunt supuse unei interacțiuni ionice sau covalente cu substanțele toxice, schimbându-le speciația chimică, ceea ce poate avea un efect major atât asupra evoluției cât și a caracterului toxic al acestora.

Reacții ireversibile

- Principalele categorii de reacții ireversibile care au loc în mediul înconjurător sunt **hidroliza, fotoliza și reacțiile oxido-reducătoare**.

- Hidroliza**

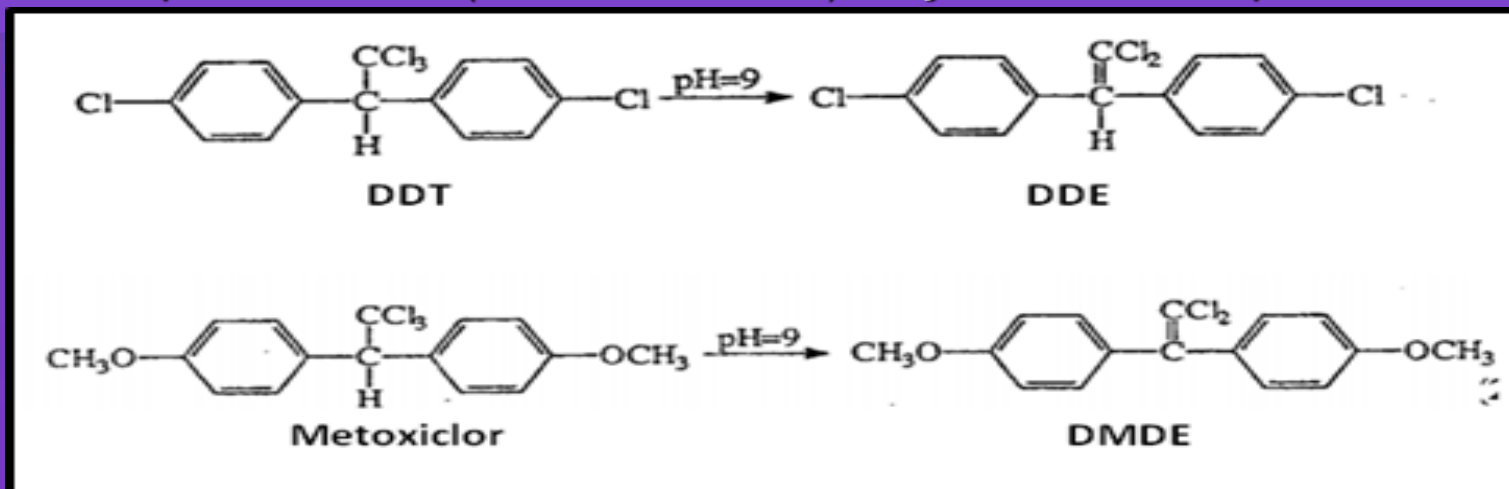
- Hidroliza constă în descompunerea substanțelor organice prin reacția cu apa, în care este înlocuită o grupare (X) cu radicalul OH-.



- De multe ori, apa în combinație cu energia luminoasă sau căldura poate rupe legăturile chimice. Reacțiile hidrolitice duc frecvent la introducerea unui atom de oxigen într-o moleculă cu pierderea proporțională a unor componente ale moleculei. Hidroliza este de obicei asociată cu apele de suprafață dar, de asemenea, are loc în atmosferă, în apele subterane, la interfața particule - apă din soluri și sedimente și în organismele vii. Viteza cu care se desfășoară procesele de hidroliză ale substanțelor chimice este influențată de temperatura și pH-ul mediului apos. Viteza reacțiilor de hidroliză crește odată cu creșterea temperaturii și cu valorile extreme ale pH-ului. Schimbările structurale mici pot modifica în mod dramatic viteza de desfășurare a proceselor de hidroliză.

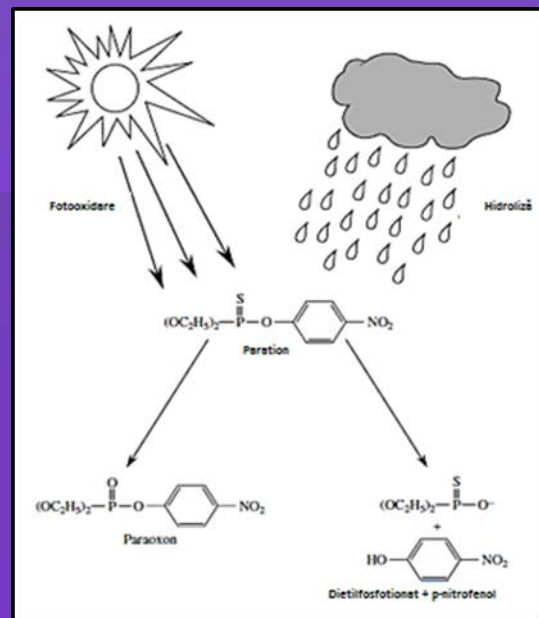
Hidroliza

- Un exemplu de dependență a procesului de hidroliză de pH, este reprezentat de hidroliza insecticidelor DDT și metoxiclor, care au o structură asemănătoare
- . Astfel, într-un domeniu comun de pH cuprins între 5 - 8, rata de hidroliză a metoxiclorului este nevariabilă, în timp ce hidroliza DDT-ului este de aproximativ 15 ori mai rapidă la pH 8, comparativ cu pH = 5. Doar la un pH mai mare de 8, crește viteza de hidroliză a metoxiclorului. În plus, pe parcursul acestui interval de pH (5 -8), produsul principal de hidroliză al DDT-ului este același adică DDE-ul, în timp ce prin hidroliza metoxiclorului se obțin compuși diferiți în funcție de valoarea pH-ului. Până la pH = 8, procesul de hidroliză se realizează prin substituție nucleofilă, iar la pH > 8, procesul de hidroliză se realizează prin eliminare (dehidroclorurare), obținându-se compusul DMDE



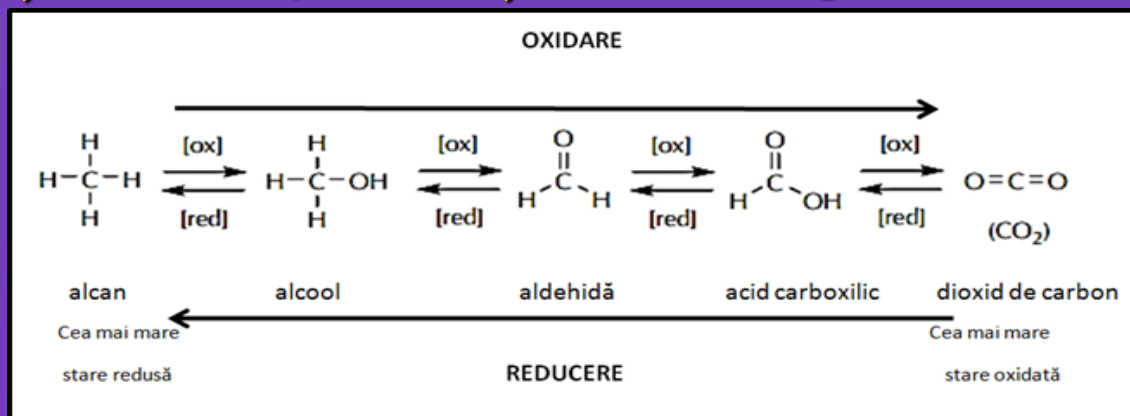
Fotoliza

- Fotoliza unui compus chimic se poate realiza, fie prin absorbția directă a luminii (fotoliza directă), fie printr-o reacție cu o altă specie chimică, care a fost activată de lumină (fotoliza indirectă). În ambele cazuri, au loc transformări fotochimice cum ar fi: ruperea legăturilor, izomerizare, rearanjare intramoleculară, precum și diverse reacții intermoleculare. Fotoliza poate avea loc ori de câte ori există suficientă energie luminoasă, ca de exemplu: în atmosferă (în fază gazoasă, în aerosoli, în picăturile de ceață sau nori), în apele de suprafață (în faza dizolvată sau la interfața particule-apă), precum și în mediul terestru (pe suprafețe de plante și sol sau minerale).



Reacții de oxido-reducere

- Oxidarea este pur și simplu definită ca o pierdere de electroni. Cei mai cunoscuți oxidanți întâlniți în diferite concentrații, dar suficient de mari în compartimentele de mediu și care reacționează rapid cu compușii organici sunt: **radicalii alcoxil, radicalii peroxil, ozonul, radicalii hidroxil și oxigenul în starea singlet**. Reacțiile tipice de oxidare a substanțelor organice includ: **alchilarea, epoxidarea, scindarea inelului aromatic și hidroxilarea**.
- Reducerea unei specii chimice are loc atunci când un donator de electroni (reducător) transferă electronii unui acceptor de electroni (oxidant). **Compușii organici** de obicei, acționează ca **oxidant**, în timp ce **reducătorii abiotici** includ **mineralele sulfuroase, metalele reduse sau compușii cu sulf, precum și materia organică**.



Biodegradarea și biotransformarea

- Biodegradarea este unul dintre procesele naturale care ajută la eliminarea substanțelor chimice xenobiotice din mediul înconjurător de către microorganisme.

Compus toxic	Specii bacteriene	Referenți
Pesticide		
Compugi endosulfat	Mycobacterium sp.	Sutherland et al., 2002
Compugi endosulfat	Arthrobacter sp.	Weir et al., 2006
HCH	Pseudomonas putida	Benzer and Matsumura, 1972
2,4-D	Alcaligenes eutrophus	Don and Pemberton, 1981
DDT	Dehalosporium multivans	Cheahry and Chepalemeduga, 1991
Compugi organici halogenati		
Coruri de vinil	Dehalococcoides sp.	He et al., 2003
Atrazină	Pseudomonas sp.	Brunn et al., 1988
PCE	Dehalococcoides ethanogenus	Magnuson et al., 2000
Compugi PAH		
Naftalină	Pseudomonas putida	Hebe and Omar, 2008
PCP	Pseudomonas sp.	Yen and Sander, 1988
BCA	Arthrobacter sp.	Pignatelli et al., 1988
1,4-DCB	Alcaligenes sp.	Don and Pemberton, 1981
2,3,4-triclorină	Pseudomonas sp.	Speir and Nishino, 1987
2,4,5-T	Pseudomonas sp.	Letarte et al., 1984
Fluorentenul	Pseudomonas dechlor	Kaina et al., 1983
Fluorul	Sphingomonas paucimobilis	Hebe and Omar, 2008
Polareți		
Polietil	Burkholderia cepacia DBO1	Cheng and Zylstra, 1999
Alți compugi		
PCBuri	Rhodococcus Rh42	Kimber, 2005
Dioxinele	Dehalococcoides sp.	Bunge et al., 2003
ROK	Desulfobacteria sp.	Boopethy and Kulp, 1998
Benzolul	Dechloromonas sp.	Coates et al., 2004
Produse petroliere		
	Acetobacter sp.	Austin et al., 1977
	Acinetobacter sp.	
	Mycobacter sp.	
	Nocardia sp.	
	Bacillus sp.	
	Flavobacterium sp.	
Coloranți azai		
	Bacillus sp.	Dykes et al., 1994
	Pseudomonas sp.	Stolz, 2001
	Sphingomonas sp.	Reife and Freeman, 2000
	Xanthomonas sp.	

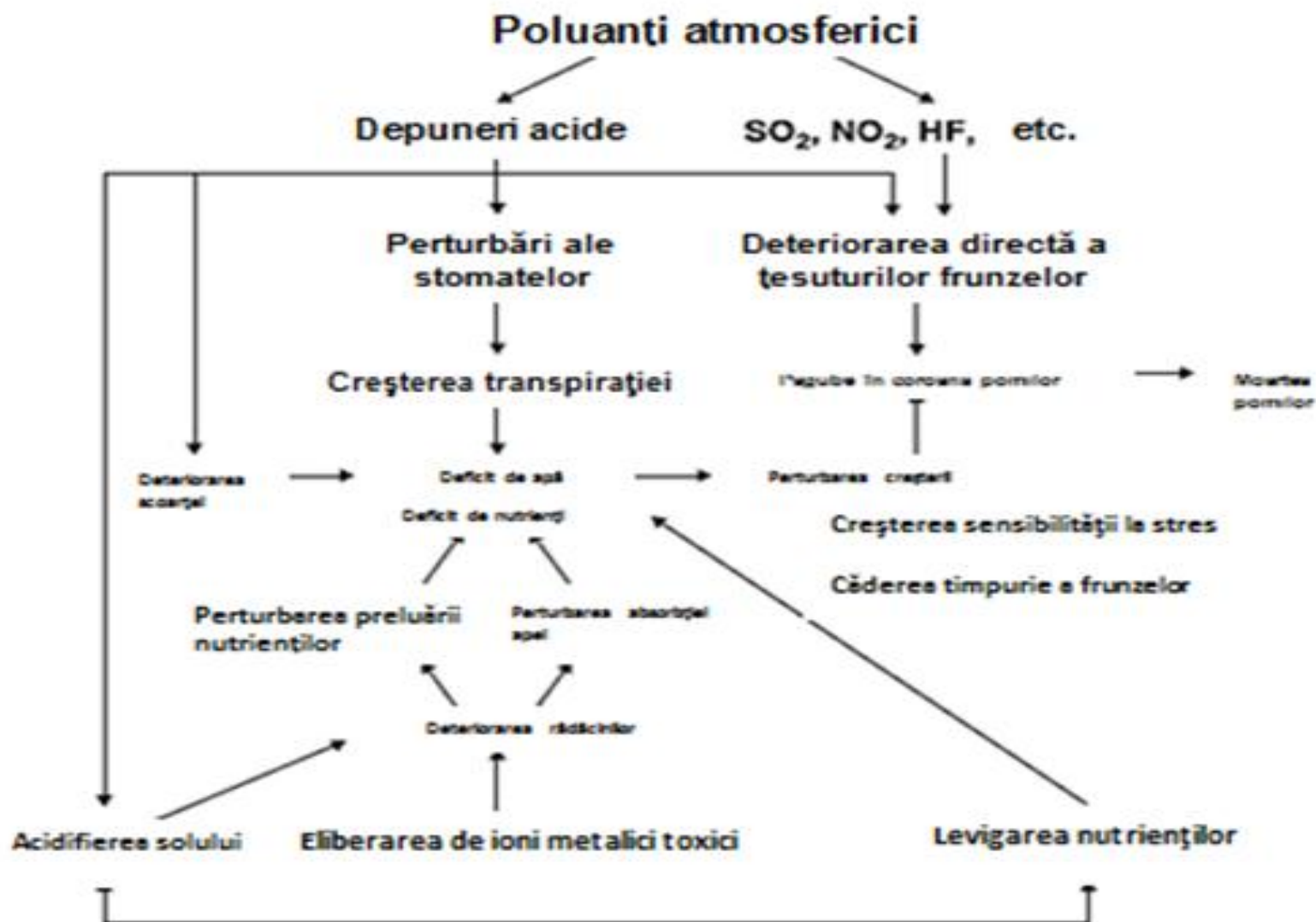
Transportul și comportarea substanțelor toxice în organismele vii

- Pentru a exercita efecte toxice la un organism expus, substanța toxică trebuie să **pătrundă mai întâi în organismul viu și să ajungă la locul țintă**. Între momentul expunerii inițiale și manifestarea efectelor asupra organismului există căi complexe de **preluare, transport și biotransformare** care variază de la un tip de organism la altul.

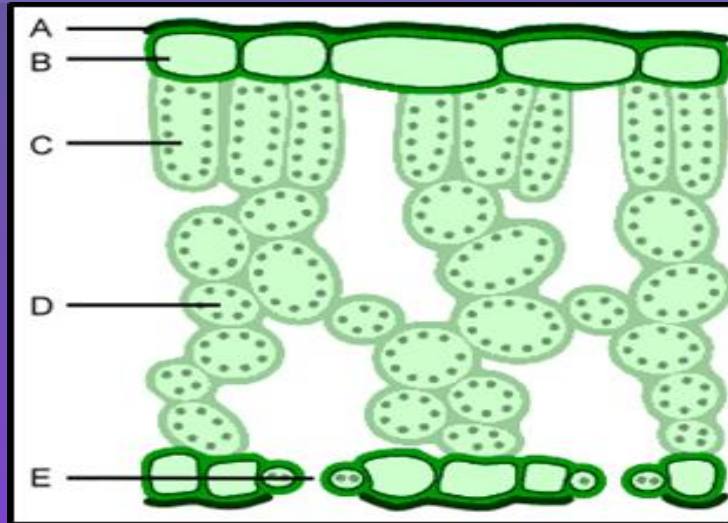
Acțiunea substanțelor toxice asupra plantelor

- Plantele terestre pot fi expuse la acțiunea substanțelor toxice prin două moduri principale. Pe de o parte, plantele pot fi expuse la acțiunea poluanților atmosferici prin **organele lor aeriene**, iar pe de altă parte pot fi expuse la poluanții din sol prin **rădăcini**.
- Compușii toxici care pătrund prin frunze pot fi sub formă gazoasă (dioxid de sulf, dioxid de azot, acid fluorhidric, etc) sau sub formă de particule (oxizii și sărurile de metale din cenușa zburătoare). Deși concentrația atmosferică a poluanților este un factor esențial, cantitatea reală care pătrunde în plante este deosebit de importantă.
- Pătrunderea, transportul, metabolizarea, acumularea și eliminarea substanțelor toxice depind foarte mult de o serie de factori care țin de caracteristicile morfologice și fiziologice ale plantelor cum ar fi:
 - ☐ grosimea cuticulei și a stratului de ceară;
 - ☐ prezența stomatelor și numărul acestora;
 - ☐ forma plantei (erectă, repentă, volubilă etc);
 - ☐ forma frunzelor (ovată, lanceolată, reniformă, triunghiulară, sagitată, aciformă, subulată, setacee, fistuloasă, etc);
 - ☐ marginile și suprafața frunzelor (cu peri, cerate, crenate);
 - ☐ aspectul frunzelor (gros, îngust, mare, scurt, linear);
 - ☐ poziția și densitatea frunzelor (orizontale, verticale, pendulate, suspendate, etc).

Efecte asupra plantelor



Efecte asupra plantelor



Secțiune transversală prin frunză A) cuticula; B) epiderma superioară; C) mezofil palisadic; D) mezofil spongios; E) por stomatal



a)



b)

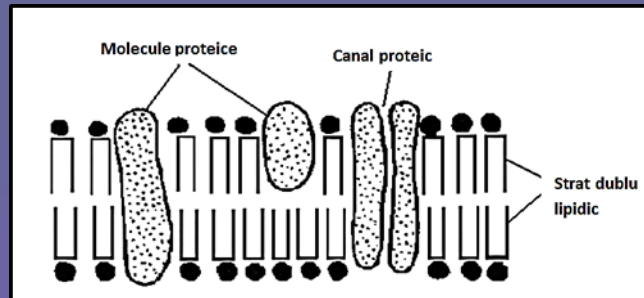
Acțiunea substanțelor toxice asupra animalelor

- O substanță toxică poate pătrunde în corpul uman sau al animalelor printr-o varietate de căi. Expunerea unui organism la o substanță toxică, reprezintă primul pas pentru ca aceasta să-și manifeste toxicitatea. Atât organismul uman cât și al animalelor pot fi expuse la substanțele toxice prin **inhalație, ingestie, contact la nivelul dermei sau a ochilor.**

Preluarea contaminanților de organisme animale

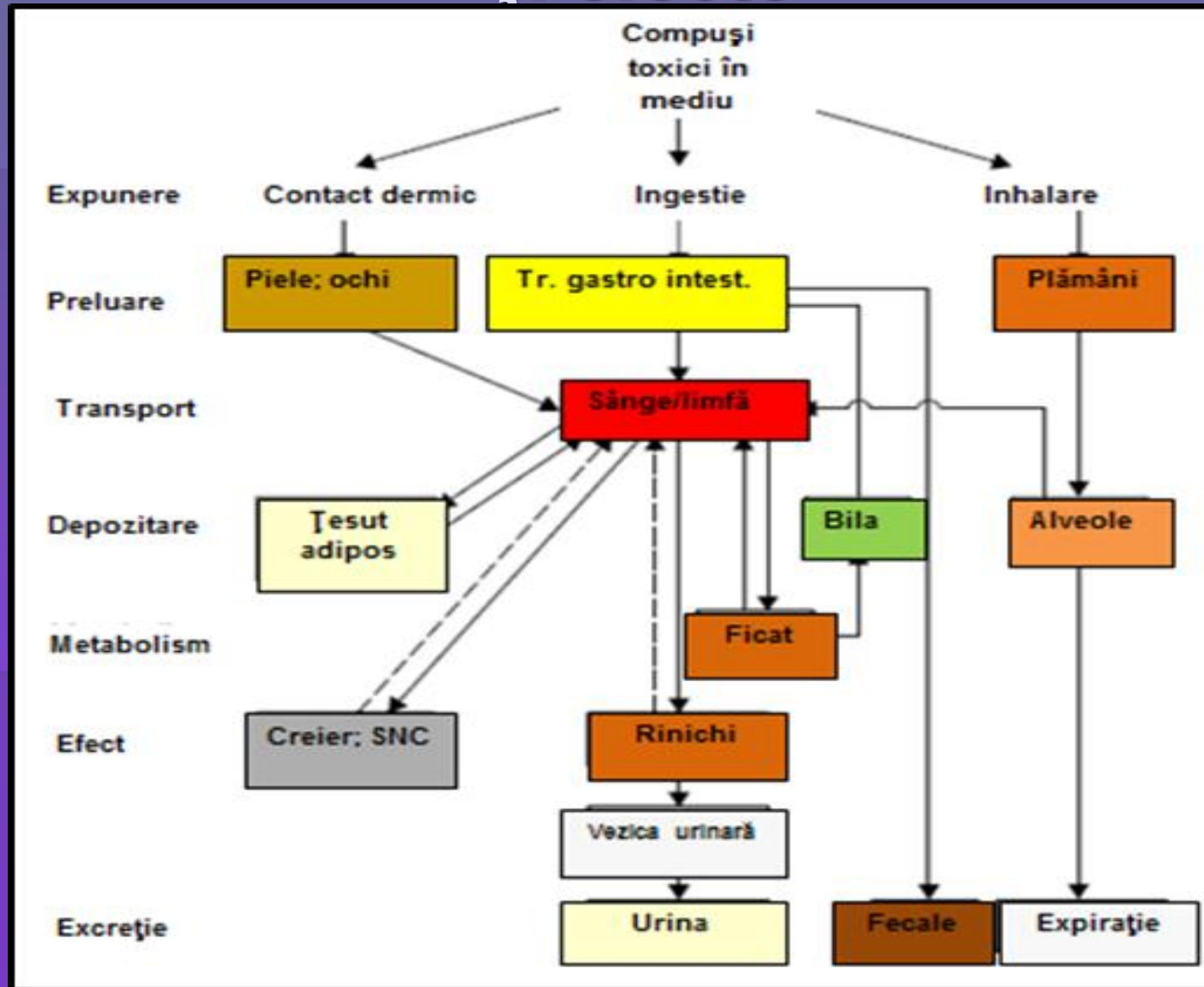
- Căile de pătrundere pentru un **poluant atmosferic** sunt **pielea, ochii, plămânii și tractul gastro-intestinal**. Foliculii de păr, glandele sudoripare, și plăgile deschise sunt căi posibile de pătrundere ale substanțelor toxice, în cazul în care se produce absorbția la nivelul tegumentului. Atât compușii gazoși cât și particulele de poluanți atmosferici pot fi preluate prin plămâni.

Preluare și transport membranar



- Pentru ca o substanță toxică care a patruns in organism sa ajungă la nivelul celulelor, aceasta trebuie să treacă prin mai multe membrane biologice. Natura membranelor și proprietățile chimice și fizice ale substanței toxice (de exemplu, lipofilicitatea) sunt factori importanți care afectează absorbția. Mecanismele prin care substanțele chimice trec prin membrane includ:
- filtrarea prin spațiile sau porii membranari;
- difuziunea pasivă prin spațiile sau porii membranari, sau prin dizolvarea în compușii lipidici ai membranei;
- transportul facilitat, în cazul în care o moleculă de proteină specializată, numită purtător (carrier), transportă o substanță solubilă în apă prin membrană;
- transportul activ, care necesită atât existența unui carrier cât și energie eliberată din ATP.
- Dintre cele patru mecanisme, transportul activ este singurul prin care se poate deplasa o substanță toxică împotriva unui gradient de concentrație.

Căi de pătrundere, transport, depozitare și efecte

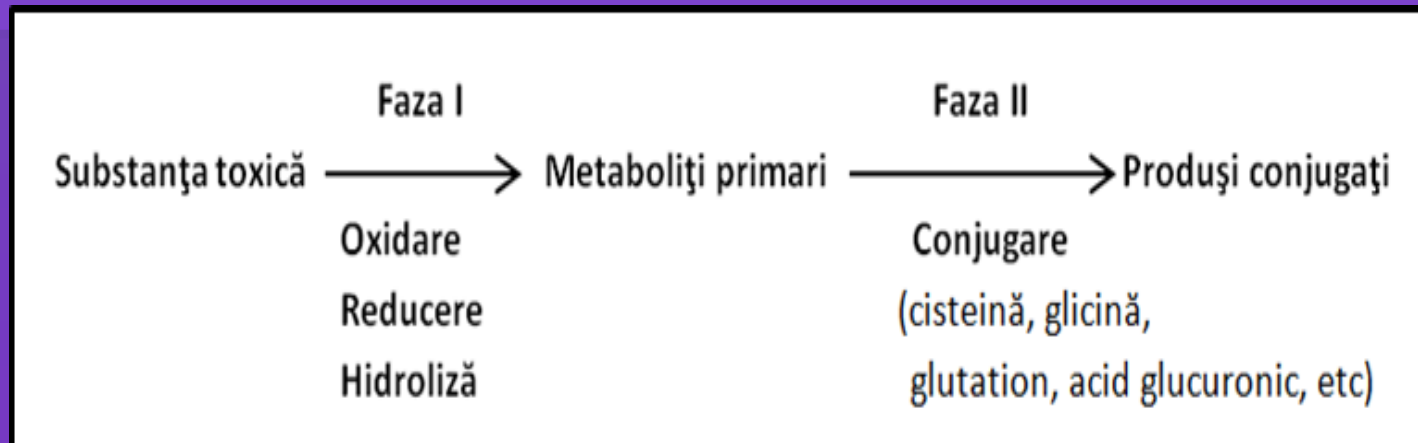


Metabolizarea substanțelor toxice

- Metabolizarea substanțelor toxice poate avea loc imediat după pătrunderea în organism, sau în organe ca **pielea, plămânii, ficatul, rinichii și tractul gastro-intestinal**. **Ficatul joacă un rol central în metabolismul substanțelor toxice din mediu**. Metabolismul xenobioticelor este adesea menționat ca **biotransformare**. Ficatul reprezintă o sursă bogată de enzime nespecifice, care îi permite să metabolizeze un spectru larg de compuși organici și tocmai de aceea ficatul joacă un rol central în metabolismul xenobioticelor.

Biotransformarea

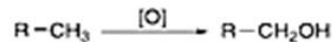
- Biotransformarea poate apărea în mai multe țesuturi și organe ale corpului, cum ar fi piele, plămâni, intestin, ficat și rinichi. Enzimele implicate în biotransformare sunt numite **oxidaze multifuncționale (MFO)**, cunoscute sub numele de **citocromul P450**.
- Procesul de biotransformare a compușilor toxici se realizează în două faze și anume:
 - **Faza I**, în care biotransformarea se realizează prin reacții de oxidare, reducere și hidroliză;
 - **Faza a II-a**, în care biotransformarea se realizează, în principal, prin reacții de conjugare.



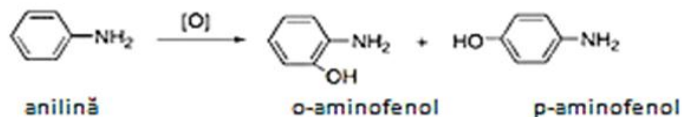
Biotransformarea

Reacții de oxidare

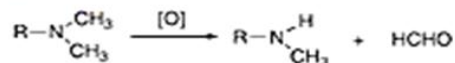
a) oxidarea catenei laterale



b) hidroxilare aromatică



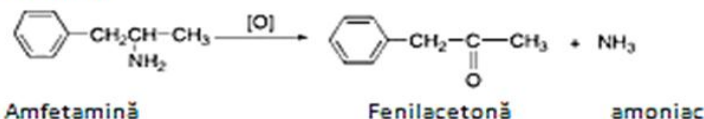
c) N-dezalchilare



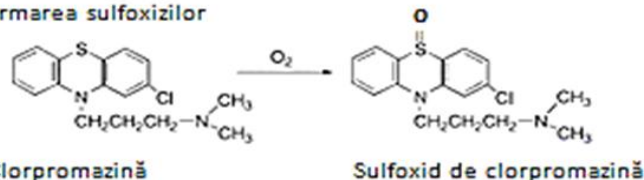
d) O-dezalchilare



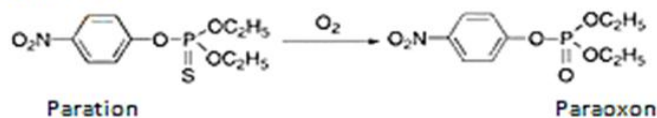
e) Dezaminare



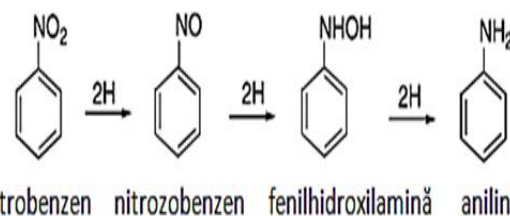
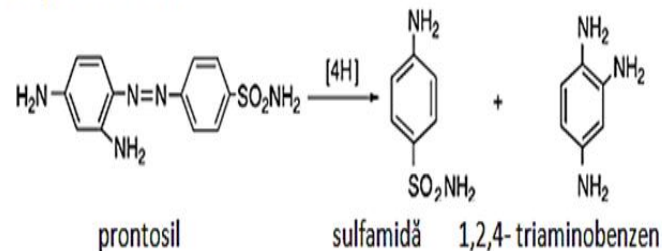
f) Formarea sulfoxizilor



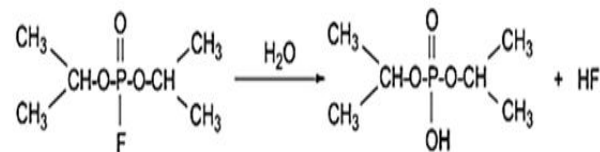
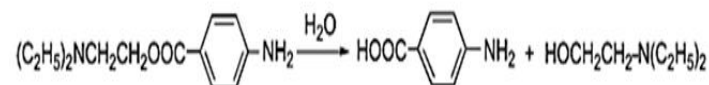
g) Desulfurare



Reacții de reducere



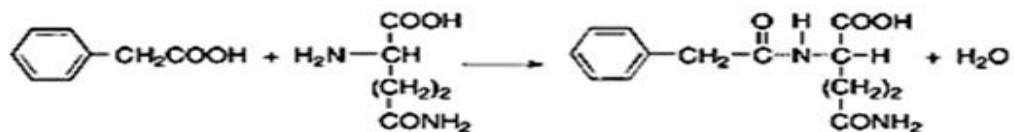
Reacții de hidroxilare



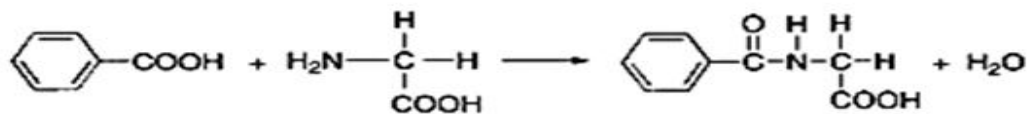
Diizopropilfosfat (DFP)

Biotransformarea

Reacții de conjugare



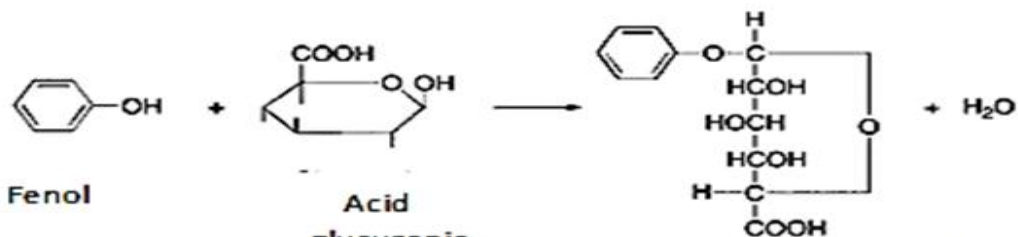
Glutamină



Acid benzoic

glicină

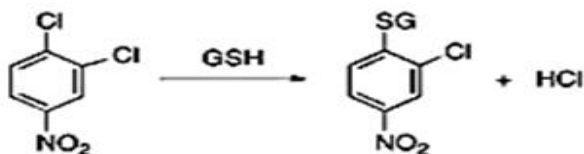
acid hipuric



Fenol

Acid glucuronic

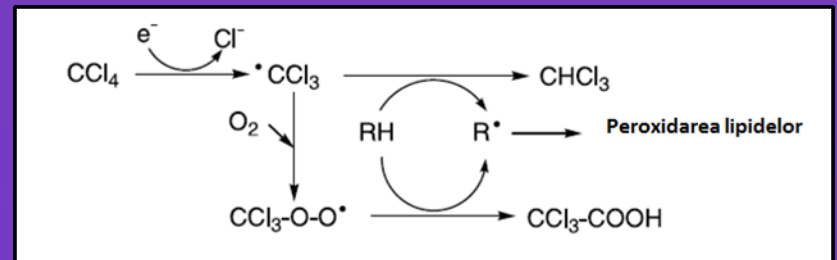
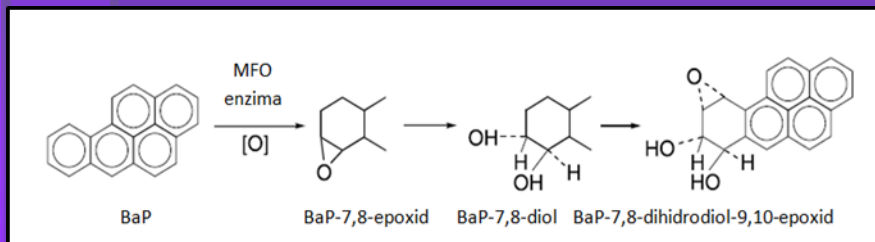
Fenilglucuronidă



3,4-Dicloronitrobenzen

Biotransformarea

- Deși biotransformarea xenobioticelor lipofile are adesea ca rezultat producerea unui metabolit mai stabil, solubil în apă, și mai ușor de eliminat, uneori poate avea loc activarea acestor compuși. Cu alte cuvinte, unele xenobiotice pot fi convertite prin biotransformare, la specii reactive electrophile care sunt mai puternice și mai toxice decât compușii de bază. De exemplu, **biotransformarea benzo [a] pirenului (BaP)**, care este în același timp mutagen și cancerigen, implică mai multe etape, inclusiv formarea BaP-7,8-epoxid și BaP-7,8-diol, înainte de a fi transformat în produsul final BaP-7,8-dihidrodiol-9,10-epoxid, care este mai activ decât BaP-ul în sine, pentru că se poate combina cu ușurință cu guanina, formând un compus de adiție. În mod similar, **aflatoxina B1** este toxică, deoarece forma epoxidică rezultată prin metabolizarea aflatoxinei B1 poate cauza cancer la ficat. Un alt exemplu este **tetraclorura de carbon**, un compus hepatotoxic, deoarece în urma procesului de biotransformare, aceasta este convertită într-un radical liber de triclorometil, care se leagă de proteine și inițiază peroxidarea lipidelor.



Eliminarea substanțelor toxice din organism

- Ultima etapă din **toxicocinetica** (comportarea unei substanțe toxice în organism) unei substanțe toxice este reprezentată de excreția din organism. Din organism se elimină produșii metabolizați și fracțiunile netransformate.

Eliminarea substanțelor toxice din organism

- În general, eliminarea se realizează pe căile: renală, digestivă, pulmonară, transcutanată.
- □ **Calea digestivă** prezintă importanță redusă. Trebuie să se facă diferență între expulzarea prin vomă și fecale a substanțelor insolubile sau mai puțin solubile, sau a celor care nu au fost absorbite și eliminarea substanțelor care au pătruns în circulația generală. Eliminarea se poate face prin:
 - - salivă (alcaloizi: chinina, stricnina; metale: mercurul, plumbul, bismutul; iodul);
 - - suc gastric (morfina, halogenii);
 - - bilă (numai produșii cu greutate moleculară peste 400 kDa, sărurile metalelor grele: plumb, mercur, crom, nichel; arsenul; alcaloizii).
- □ **Calea renală** este calea majoră pentru majoritatea toxicelor. Pe această cale se elimină substanțele toxice cu greutate moleculară mai mică de 150 kDa. Prin rinichi se elimină majoritatea sărurilor metalice, iodurile, nitrații, nitriții, alcaloizii, pesticidele. Determinarea concentrațiilor din urină are pentru unele toxice valoare de diagnostic.
- □ **Calea pulmonară** este cea mai rapidă cale de eliminare. Eliminarea se face prin epiteliul alveolar, prin secreție bronhică sau nazală. Viteza de eliminare depinde de gradul de volatilitate. Pe această cale se elimină substanțele gazoase (hidrogenul sulfurat, oxidul de carbon), metaboliții gazoși, substanțele volatile (alcoolul, eterul, cloroformul, esențele vegetale).
- □ **Țesutul cutanat** constituie o cale de eliminare pentru toxicele gazoase, volatile și pentru unele substanțe solide. Astfel, pe această cale se elimină alcaloizii, compușii de arsen, metalele grele, iodurile, bromurile, camforul.
- □ **Glanda mamară** reprezintă o cale de eliminare pentru compușii volatili (alcool, eter), baze organice (alcaloizi: cafeină, morfină, chinină, antipirină), acizi (acid acetic salicilic, acid barbituric), pesticide, aflatoxine, ioni minerali (plumb, mercur, arsen, iod, brom).

Procesele de bioacumulare, bioconcentrare si bioamplificare

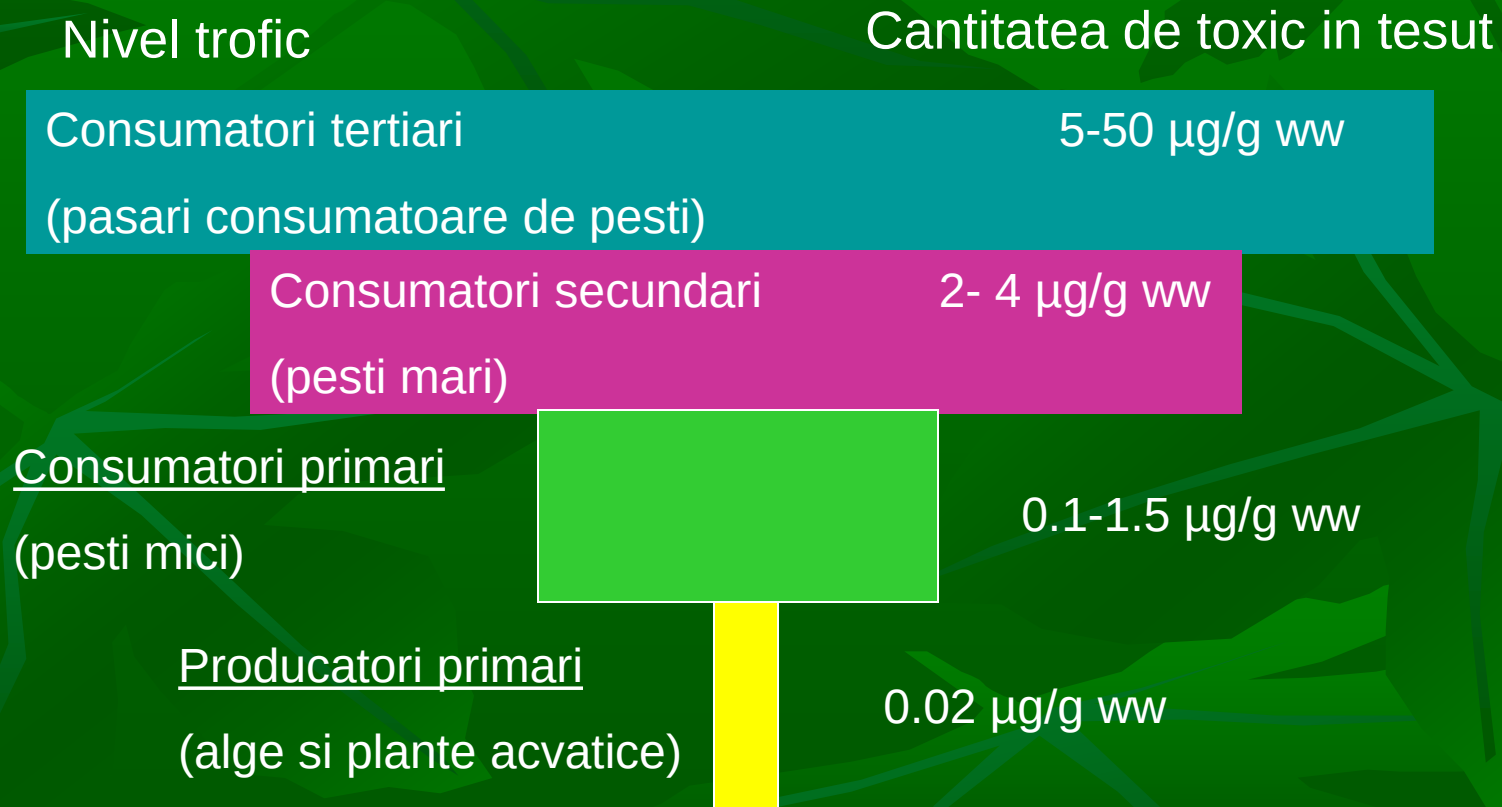
Dupa modalitatea de preluare a contaminantilor de catre organisme, termenii de bioacumulare, bioconcentrare si bioamplificare se definesc dupa cum urmeaza:

Bioconcentrarea reprezinta procesul in urma caruia un compus chimic atinge concentratii mai mari intr-un organism fata de compartimentele abiotice, preluarea compusului de catre organisme realizandu-se printr-un mecanism direct.

Bioacumularea apare atunci cand cresterea concentratiei compusilor organici in organismele terestre fata de compartimentele abiotice este rezultatul preluarii lor pe cale directa si alimentara.

Bioamplificarea descrie procesul ce are loc atunci cand principala sursa de bioacumulare este hrana. Ea este de obicei importanta pentru acei compusi care ating concentratii mari in hrana si foarte scazute in compartimentele abiotice cu care organismele se afla in contact

Bioamplificarea in mediul acvatic



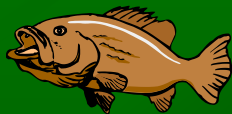
Bioacumularea si bioamplificarea DDT

Concentratia DDT



Pasare rapitoare

3-76 $\mu\text{g/g ww}$



Peste carnivor

1-2 $\mu\text{g/g ww}$



Crustacei

0.2- 1.2 $\mu\text{g/g ww}$



Alge

0.04 $\mu\text{g/g ww}$

Bioconcentrarea in ecosistemele acvatic

- **Procesul de preluare a compusilor din apa de catre un organism acvatic poate avea loc prin mai multe mecanisme, in functie de natura compusilor si a conditiilor specifice din mediul abiotic.**
- Principalele mecanisme de preluare a compusilor toxici sunt:
 - - difuzia pasiva – este principala cale de preluare a contaminantilor din mediul acvatic si se datoreaza diferentei de concentratie a substantelor in cele doua medii – acvatic si biologic.
 - -traversarea membranei biologice mediata de un transportor de natura proteica, de care se leaga substanta toxica
 - - traversarea membranei prin canale ionice sau pompe ionice, cu consum de energie

Factorii care influenteaza procesul de bioconcentrare

- dimensiunea moleculara
- sarcina moleculara
- specia chimica
- raportul suprafata/ volum
- morfologia

Bioacumularea in ecosistemele terestre

- Acumularea contaminantilor in plante
- Acumularea contaminantilor in nevertebrate
- Acumularea contaminantilor in vertebrate

Acumularea contaminantilor in plante

- Plantele sunt expuse contaminantilor in diferite moduri:
- dupa aplicarea pesticidelor,
- datorita depunerilor atmosferice umede si uscate,
- utilizarii in agricultura a namolului rezultat dupa epurarea apelor,
- depunerii deeurilor toxice si contaminarii solului si apelor subterane.

Mecanisme de preluare a contaminantilor de catre plante

- **Exista mai multe mecanisme si anume:**
- **preluarea radiculara**, compusii toxici sunt preluati de catre radacina odata cu apa. Principala cale de transport a compusilor preluati este cea a sevei brute, prin vasele lemnoase, transportul fiind indus de procesul de evapotranspiratie
- **preluarea foliara** . Caile de preluare foliara a contaminantilor constau in: aplicarea directa, ca in cazul utilizarii pesticidelor, depunerea odata cu praful sau materia particulata din atmosfera, preluarea din faza gazoasa prin absorbtie epidermica sau prin stomate. Compusii chimici depusi pe frunze pot fi distribuiti la nivelul epidermei, de unde pot fi apoi deplasati. Substantele cu o solubilitate mare in apa sunt transportati mai repede in planta prin vasele liberiene odata cu seva elaborata, de la frunze la celelalte organe, in timp ce substantele mai putin solubile au tendinta de a se stoca in epiderma frunzelor

Factorii care influenteaza bioacumularea contaminantilor in plante

- Preluarea si distributia compusilor toxici in plante sunt influentate de urmatoarii factori:
- - proprietatile fizico-chimice ale compusului, dintre care cele mai importante sunt solubilitatea in apa, presiunea de vapori, greutatea moleculara;
- - conditiile de mediu ce includ temperatura, continutul in apa, materie organica si materie minerala al solului;
- - proprietatile plantelor, cum ar fi tipul sistemului radicular, caracteristicile chimice ale frunzelor .

Acumularea contaminantilor in nevertebrate

- Principala cale de preluare a contaminantilor pentru organismele din sol este hrana ingerata
- Ele se pot hrani cu material vegetal viu (fitofagii), materie organica aflata in descompunere (saprofagi) sau animale vii (pradatori).
- Compusii cu o solubilitate redusa au tendinta de a se acumula in organismele nevertebratelor, fie ca atare, fie ca derivati rezultati in urma procesului de metabolizare, care pot fi mult mai toxici.
- Nevertebratele din sol prezinta, de asemenea, o tendinta accentuata de a acumula metale

Acumularea contaminantilor in vertebrate

- Preluarea contaminantilor din hrana reprezinta o cale insemnata de contaminare pentru vertebrate
- Transferul lor sau al produsilor lor stabili de biotransformare de-a lungul retelei trofice poate conduce la bioamplificarea acestora in unele sau in toate verigile trofice. In mod obisnuit, cele mai mari concentratii ale contaminantilor se gasesc in organismele pradatorilor de la nivelele superioare ale piramidei trofice (cum ar fi mamiferele si pasarile).
- Esential pentru procesul de bioamplificare este alegerea hranei. Plantele si organismele inferioare constituie hrana mamiferelor si pasarilor. Deoarece concentratiile contaminantilor difera semnificativ de la prada la prada, alegerea hranei determina hotarator nivelul pe care il ating acestia in organismele superioare.

Aspecte privind utilizarea bioindicatorilor în supravegherea ecosistemelor

Bioindicatorii sunt specii, populații, sau ansambluri de specii care, datorită variabilității lor (biochimice, fiziologice, etologice sau ecologice), permit caracterizarea stării unui ecosistem și pun în evidență, cât mai precoce posibil, modificările naturale sau antropice ale acestuia.

În a doua jumătate a secolului XX, cercetările au vizat în general găsirea unor indicatori și punerea la punct de metode care să ofere informații legate de poluanți (ai aerului, solului, , solului, apelor).

S-a căutat identificarea unor bioindicatori care să ofere informații legate de stabilitatea ecosistemelor, de menținerea biodiversității, de gestionarea durabilă a unor ecosisteme forestiere sau agricole sau informații legate de răspunsul ecosistemelor la modificarea globală a climei

Indicatori ai poluării

- indicatorii poluării sunt de trei tipuri:
- - **specii sensibile**, care indică prezența unui poluant prin apariția unor leziuni sau malformații
- - **specii acumulative**, care concentrează poluantul în corpul lor.
- - **specii care proliferază și devin abundente** în zonele poluate.
- Indicatorii poluării pot fi animalii sau vegetali

Bioindicatori

- Bioindicatorii pentru poluare au ca avantaj, față de monitorizarea instrumentală, faptul că pot oferi un răspuns la efectul combinat al anumitor poluanți, spre deosebire de instrumente care măsoară separat cantitățile fiecărui poluant) și pot da indicații, în urma analizei de țesuturi, legate de cantități foarte mici de poluanți din mediu, precum și de evoluția poluantului în timp, pe perioade mai îndelungate

Bioindicatori vegetali

- **Lichenii**
- indicatori ai calitatii aerului
- monitorizare a poluării aerului cu dioxid de sulf



Bioindicatori vegetali

- **indicatori ai poluării cu ozon**
- specii introduse, în general plante ierbacee, repede-crescătoare, uniforme genetic, numite generic “specii santinelă”
- specii care cresc natural într-o anumită zonă, sunt plante perene, arbuști sau arbori, cu creștere înceată și care au o reacție lentă la creșterea concentrației de poluant, efectele apărând mai târziu în decursul perioadei de creștere; aceste specii sunt numite generic “specii detector” sau biomonitori

Specii santinelă

- Tutunul (*Nicotiana tabacum*)
- urzicuța (*Urtica urens*)



Specii detector

- mălinul american (*Prunus serotina*)



- pinul galben (*Pinus ponderosa*)
- frasinul american (*Fraxinus americana*)
- arborele lalea (*Liriodendron tulipifera*)

Bioindicatori

- Alți bioindicatori:
- sunătoarea (*Hypericum perforatum* L.) pentru acid fluorhidric
- zâzania (*Lolium multiflorum* Lam.) pentru acid fluorhidric și metale grele,
- fetica (*Valerianella locusta* Betke.) pentru metale grele



Bioindicatori

- lucerna (*Medicago sativa* L.) pentru dioxidul de sulf
- orzul (*Hordeum vulgare* L.) pentru metale grele și compuși ai florului
- porumbul (*Zea mays* L.) pentru acid fluorhidric, dioxid de sulf, metale grele



Bioindicatori animali

- albina (*Apis mellifera* L.) pentru acid fluorhidric
- păduchele socului (*Aphis sambucci* L.) pentru dioxid de sulf
- șobolanul (*Rattus rattus* L.) pentru dioxidul de azot



Bioindicatori animali

- furnicile (Formicidae, Hymenoptera) sunt utilizate ca bioindicatori în condițiile reconstrucției ecologice în anumite zone (zone degradate de activități miniere, zone distruse de incendii) sau ca bioindicatori ai diversității
- carabidele (Carabidae, Coleoptera), sunt un fidel indicator al modului de distribuție a vegetației
- libelulele (Odonata), pot oferi indicații despre apariția unei perturbări în funcționarea ecosistemului din care acestea fac parte
- Fluturii (Lepidoptera) pot oferi informații despre reapariția și succesiunea speciilor vegetale pe teren denudat



Bioindicatori animali

- păianjenii (Araneide) pot fi utilizați ca bioindicatori ai echilibrului ecosistemelor
- Păsările sunt foarte buni bioindicatori ai schimbărilor de mediu, la care reacționează prin modificarea compoziției speciilor din cadrul unei biocenoze, prin modificarea comportamentului sau a aspectului și a capacității de reproducere.



Bioindicatori animali

- sturzul de apă (*Seiurus motacilla*) utilizat pentru supravegherea calității apelor izvoarelor de munte din ecosisteme forestiere
- Bufnițele au fost și ele utilizate ca specii santinelă, pentru avertizare precoce în cazul degradării ecosistemelor. Sunt sensibile la o variată gamă de poluanți, cum sunt pesticidele (organoclorurate sau organofosforice), metalele grele, floruri, și concentrează în corp, datorită hranei consumate, pesticide.



Bioindicatori animali

- șoimul călător (*Falco peregrinus* L.), ale cărui populații au înregistrat în trecut o drastică diminuare datorită expunerii la D.D.T și la alte insecticide organoclorurate
- chițcanii (Soricidae, Insectivora) și liliecii (Chiroptera) sunt utilizați ca bioindicatori ai efectelor fragmentării habitatelor, defrișărilor, utilizării pesticidelor, diminuării diversității biotopurilor



Concluzii

- Bioindicatorii deschid un câmp larg de cercetare; numeroase proiecte de cercetare sunt în curs de desfășurare și definitivare, deoarece sunt încă numeroase aspecte de clarificat și este necesară punerea la punct a unor metode coerente de supraveghere a mediului prin intermediul bioindicatorilor. Pentru ca aceștia să poată fi utilizați în mod concret, în practică trebuie alese specii capabile să furnizeze informațiile necesare scopului urmărit prin monitorizare și ale căror relații cu factorii de mediu și cu celelalte specii din biocenoză să fie foarte bine cunoscute. La elaborarea metodelor concrete de monitorizare trebuie să se țină cont de scara la care se fac determinările și de datele exacte care se culeg, precum și de modalitatea de prelucrare și stocare a acestor date, pentru ca ele să fie relevante, iar interpretările realizate pe baza lor să fie cât mai apropiate de realitate.