

Chemie životního prostředí II – Znečištění složek prostředí

Pedosféra

(06)

Zemědělství a pesticidy

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

holoubek@recetox.muni.cz; <http://recetox.muni.cz>



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Dynamika procesů v půdách

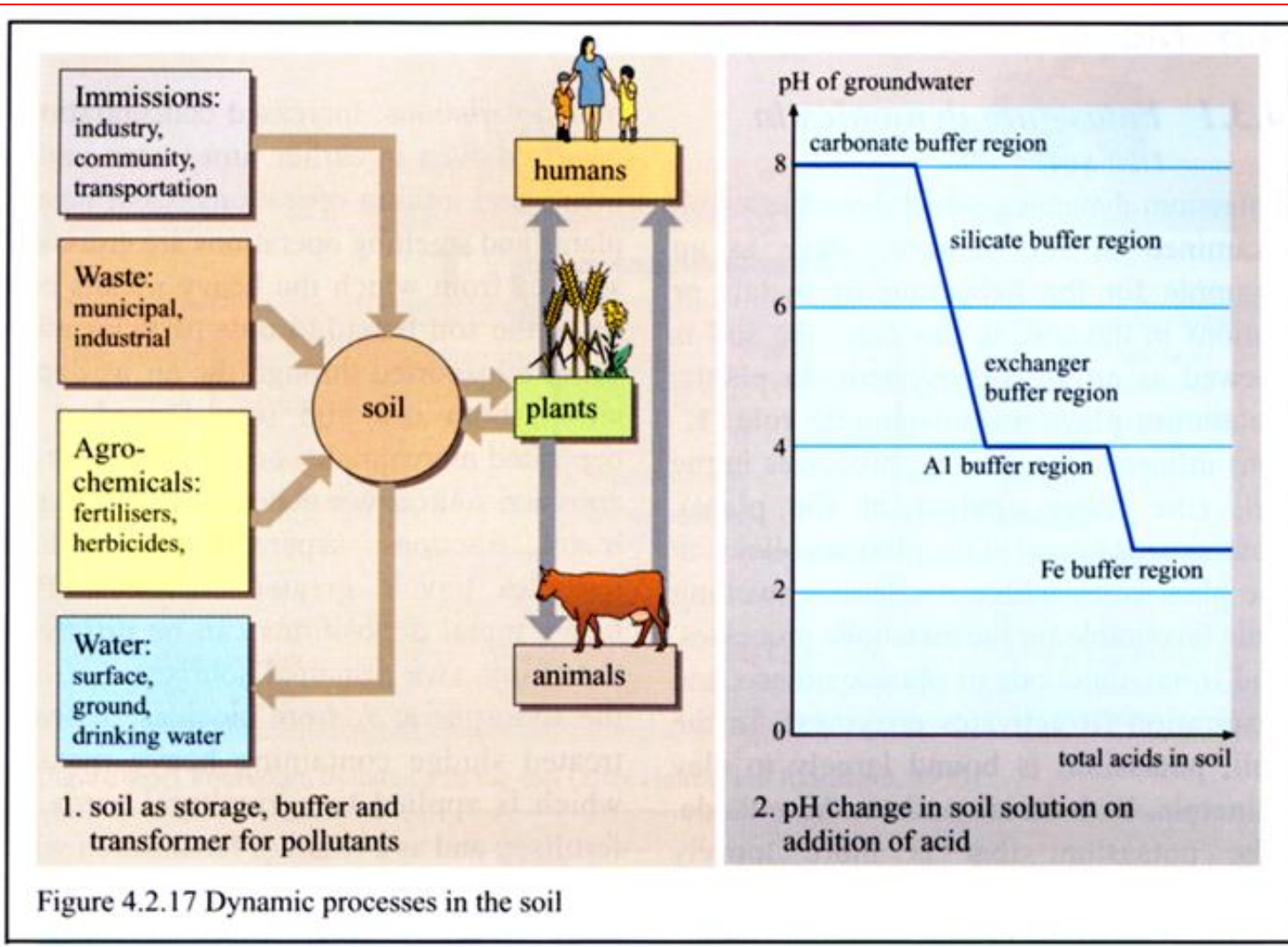


Figure 4.2.17 Dynamic processes in the soil

Zemědělství

Zajištění produkce potravin - 7 mld - 10 - 11 mld (2100)

Současná situace: přibližně polovina populace nemá dostatečnou výživu

Vyšší produkce potravin:

Účelnější využití zemského povrchu pro zemědělskou velkovýrobu - obtížné, plocha zemědělské půdy je limitována

Intenzifikace zemědělství na existující obhospodařované půdě

Pěstování monokultur - optimální prostředí pro rozšíření škůdců a chorob rostlin

Zemědělství

Chemizace zemědělství

Použití
průmyslových
hnojiv

Použití chemických
prostředků na ochranu
rostlin - pesticidy

Zemědělství

Použití průmyslových hnojiv a jejich vliv na prostředí:

Biogenní prvky:

- ↪ makrobiogenní - C, H, O, N, P, K, S, Ca, Mg, Fe (Na, Si)
- ↪ mikrobiogenní - stopové - B, Mn, Zn, Cu

Příjem:

C, H, O - bez problémů

N - jen některé rostliny přímo (luštěniny), další N - NH_3 ,
N - NO_3

P - rostlinné bílkoviny, tuky, NK; spolu s K, Ca, Mg, Fe, S - součást nerostů →
zvětrávání hornin → uvolnění → roztoky minerálních rozpustných solí
→ vstřebávání rostlinami + NH_4^+ , NO_3^- - z odumřelých organismů,
popř. po působení nitrifikačních

Zemědělství

Množství živin uvolněných přirozenou cestou - při dnešním způsobu intenzivního hospodaření - nedostatečné

Použití hnojiv - dodání chybějících živin - udržení úrodnosti polí, vzrůst rostlinné produkce

Přírodní hnojiva - malá koncentrace NPK, nesprávný poměr, vedou však k tvorbě humusu

Průmyslová hnojiva - minerální soli, průmyslová produkce

Zemědělství

Vliv hnojení na prostředí:

- ↪ vzduch - výroba, transport, aplikace
- ↪ voda - OV z výroby a použití, splachy z polí

Transport z půdy do vody:

- ↪ rozpustnost - čím je větší, tím je transport živin rychlejší a snazší
- ↪ sorpční vlastnosti živin
- ↪ vytěsňování - náhrada jinými ionty, vliv CO₂ (Ca, Mg)
- ↪ snížení migrace - se vzrůstající hloubkou orničního profilu, snížení průsaku atmosférických srážek, nižší mikrobiální činnost

Povrchový splach živin (N, P) - eutrofizace jezer, rybníků, vodních nádrží, pomalu tekoucích řek.

Zemědělství

Perspektivy:

výroba hnojiv v optimálních aplikačních formách:

- ↪ kapalná forma - aplikace postřikem (hnojení na list)
- ↪ výroba granulí - účinná látka vázaná na inertní nosič

Chemická ochrana rostlin

Významný faktor intenzifikace zemědělské výroby

CÍL: ochrana kulturních rostlin a zásob potravin a materiálů proti rostlinným a živočišným škůdcům a ochrana zdraví rostlin, zvířat a lidí proti přenašečům chorob a parazitům - pesticidy

Z 800 000 existujících druhů hmyzu asi 10 000 způsobuje významné ekonomické ztráty, z 30 000 plevelných rostlin, 1 800 vážně ohrožuje produkci obilí.

VÝZNAM:

- ↪ pro produkci potravin
- ↪ snížení výskytu epidemií

Chemická ochrana rostlin

PESTICIDY: látky nebo směsi látek vyráběné pro prevenci, likvidaci, přitahování, postřiky a kontrolu jakéhokoliv hmyzu a nepotřebných druhů rostlin nebo zvířat během produkce, skladování, transportu, distribuce a zpracování potravin, zemědělských komodit nebo zvířecích krmiv nebo které mohou být použity u zvířat pro kontrolu ektoparazitů.

Pojem zahrnuje je použití jako rostlinné regulátory, defolianty, inhibitory růstu a látky aplikované na potraviny před a po transportu.

Rozdělení pesticidů dle biologických účinků

Zoocidy:

- ↪ **Insekticidy** - proti škodlivému hmyzu, proti určitým vývojovým stádiím
- ↪ **Rotenticidy** - proti škodlivým hlodavcům
- ↪ **Nematocidy** - proti červům (v půdě, kořenovém systému rostlin)
- ↪ **Akaricidy** - proti roztočům
- ↪ **Moluskocidy** - proti škodlivým měkkýšům
- ↪ **Avicidy** - proti škodlivým ptákům

Rozdělení pesticidů dle biologických účinků

Fungicidy:

- ↪ Proti chorobám vyvolaným **houbami** - ochrana již vzrostlých rostlin

Herbicidy:

- ↪ **K** hubení plevelu

Rozdělení dle způsobu účinku:

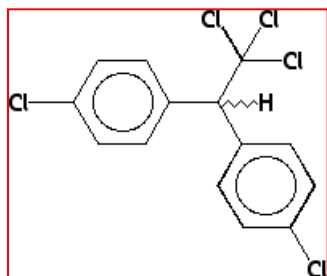
- ↪ **Kontaktní** - toxický účinek je vyvolán dotykem
- ↪ **Požerové** - působí přes zažívací ústrojí škůdce
- ↪ **Dýchací** - působí přes dýchací ústrojí
- ↪ **Systémové** - pronikají do rostlinných šťáv - toxické pro rostlinné škůdce

Typy pesticidních látek - příklady

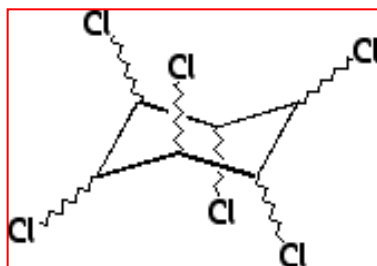
Pesticidy dle aplikace	Příklady
INSEKTICIDY	
Organochlororové	aldrin, dieldrin, endosulfan, DDT, dicofol, chlordane, endrin, HCH, heptachlor, lindan, methoxychlor, toxaphene
Nesystémové	
Organofosfáty	acephate, azinphos methyl, diazinon, dichlorvos, ethion, fenitrothion, fomofos, chlorfenvinphos, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, malathion, mecarbam, mevinphos, methidathion, parathion ethyl, parathion methyl, phosalone, pirimiphos-methyl, quinalphos, sulfotep, terbufos, tetrachlorvinphos, tolclofos-methyl, triazophos,
Karbamáty	carbaryl, fenoxycarb, formethanate, methiocarb, methomyl, propoxur
Amidiny	amitraz, pymetrozine
Systémové	
Organofosfáty	acephate, dimethoate, disulfoton, formothion, heptenophos, methamidophos, mevinphos, phorate, phosphamidon, thiometon, trichlorphon, vamidothion
Karbamáty	aldicarb, bendiocarb, benfuracarb, carbofuran, carbosulfan, ethiofencarb, furathiocarb, pirimicarb, pyrethrins, methomyl, oxamyl
Syntetické pyretroidy	acrinathrin, allethrin, bifenthrin, bioresmethrin, cyfluthrin, lambda-cyhalothrin, cypermethrin, deltamethrin, esfenvalerate, etofenprox, fenpropathrin, flucythrinate, fluvalinate, permethrin, piperonyl butoxid, tau-fluvalinate,

Organochlorové POPs insekticidy

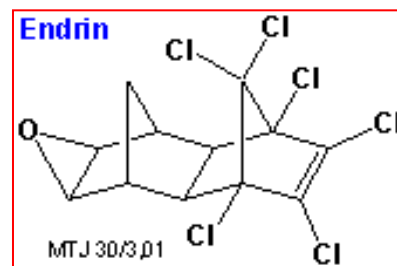
DDT, driny (endrin, aldrin, dieldrin), endosulfan, HCH (lindan), toxafen - řada zakázána, rozvojové země – stále se užívají, persistence !



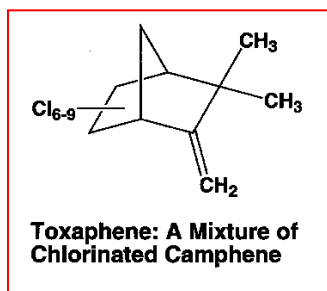
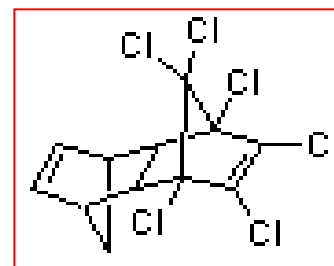
DDT



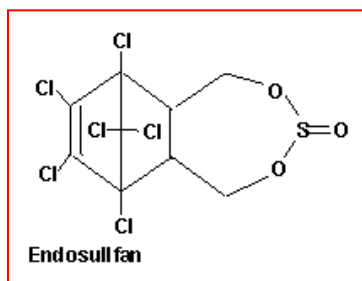
Lindan



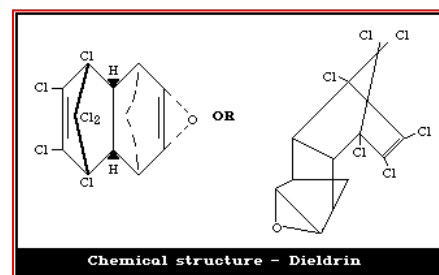
Aldrin



Toxaphene: A Mixture of Chlorinated Camphene



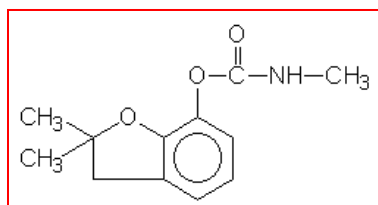
Endosulfan



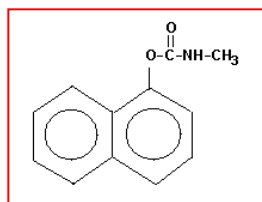
Dieldrin

Pesticidy : insekticidy (nehalogenované)

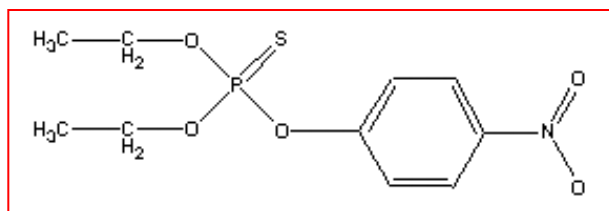
- ↪ **Karbamáty:** adicarb, phorate, carbofuran, carbaryl
- ↪ **Organofosfáty:** acephate, dichlorvos, dicrotophos, trichlofon, chlorpyrifos, diazinon, malathion, parathion
- ↪ **Pyrethroidy:** pyrthrum, permethrin, cypermethrin, flumethrin



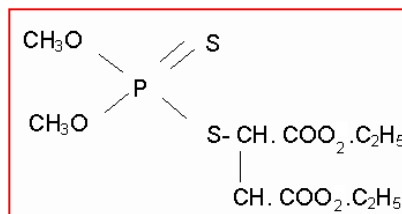
Carbofuran



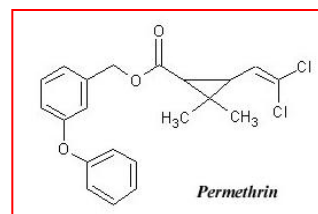
Carbaryl



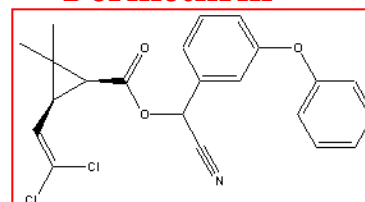
Parathion



Malathion



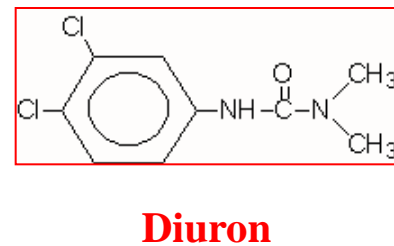
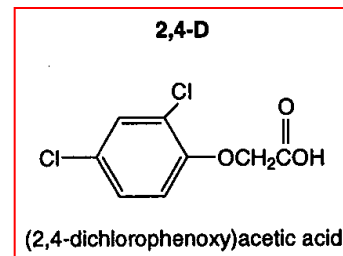
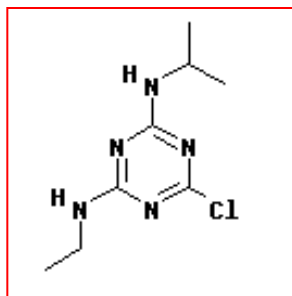
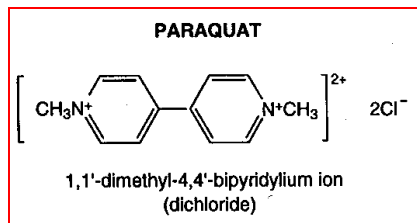
Permethrin



Cypermethrin

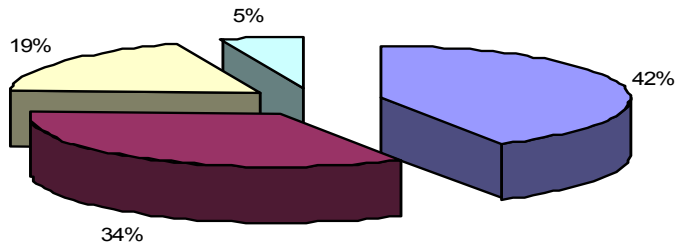
Herbicidy

- ↪ **Anorganické** - sodium chlorate
- ↪ **Bipyridylum** - paraquat, diquat
- ↪ **Phenoxy kyseliny** - 2,4-D, 2,4,5-T, Mecoprop, Fenprop
- ↪ **Další organické kyseliny** - haloxyfop, dicamba
- ↪ **Substituované aniliny** - alachlor, propachlor, propanil
- ↪ **Močoviny a thiomčoviny** - diuron, linuron, monolinuron
- ↪ **Nitrily** - ioxynil, bromoxynil
- ↪ **Triaziny** - atrazin, simazin
- ↪ **Triazoly** - amitrol
- ↪ **Organofosfáty** - glyphosate, glufosinate



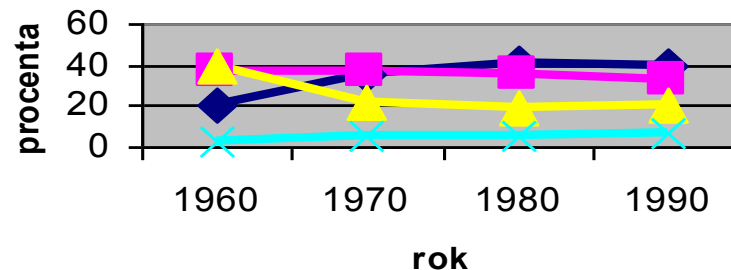
Světová produkce a použití pesticidů

herbicity insekticity fungicity ostatní



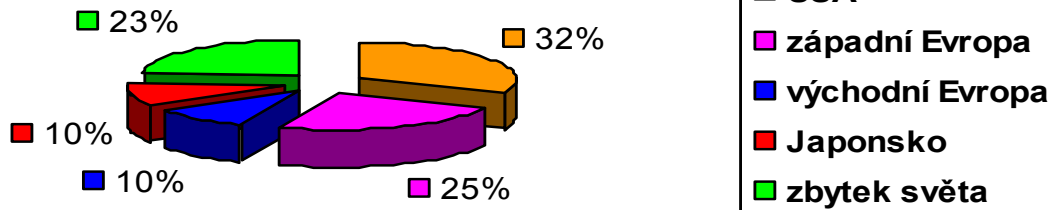
Obr. 3 - Podíl jednotlivých skupin pesticidů na celkové celosvětové produkci v roce 1978

herbicity insekticity fungicity ostatní

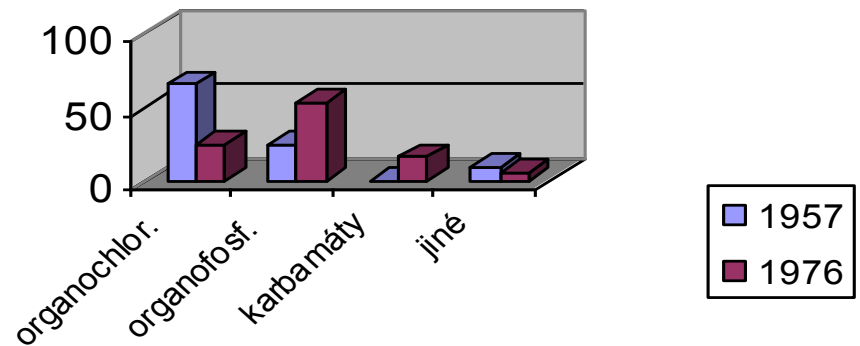


Obr. 4 - Vývoj v používání jednotlivých skupin pesticidů

Světová produkce a použití pesticidů



obr 5: Podíl na produkci pesticidů v roce 1990 dle oblastí



Obr. 6 -Vývoj zastoupení jednotlivých skupin pesticidů

Rozdělení dle molekulového mechanismu účinku

- ↪ narušení dýchání
 - ↪ narušení fotosyntézy
 - ↪ inhibice acetylcholinesterázy
 - ↪ neuroaktivita
 - ↪ narušení růstu rostlin
 - ↪ narušení reakcí biosyntézy
 - ↪ nespecifický účinek
 - ↪ neznámý účinek
- ➔ Kolem 500 povolených přípravků (ČSSR 1979 - 470)
 - ➔ Celosvětová produkce - ca 2 mil. t (ČSSR - 250 000) - ca 0,5 kg na osobu - 34 % USA, 45 % Evropa, 21 % zbytek

Chemická ochrana rostlin

Způsob aplikace:

- ↪ postřiky:
- ↪ roztoky (vodné, organická rozpouštědla)
- ↪ disperze (emulgované nebo dispergované koncentráty)
- ↪ aerosoly
- ↪ popraše
- ↪ granule
- ↪ návnady
- ↪ součást průmyslových hnojiv

Chemická ochrana rostlin

Aplikace:

- ↪ **Dávka** - kg, l.ha^{-1}
- ↪ **Reziduum** - maximální limit reziduí (MLR) [mg.kg^{-1}] - nejvyšší přípustná koncentrace reziduí pesticidů na sklizených plodinách
- ↪ **Ochranná lhůta** - minimální interval (ve dnech) mezi posledním ošetřením a sklizní (event. termínem ošetření a setím či jinou manipulací s rostlinou)
- ↪ **Přípustná denní dávka (ADI)** - denní dávka chemických látek, jež je neškodná při celoživotní expozici [$\text{mg.kg}^{-1}.\text{den}^{-1}$]
- ↪ **Zanedbatelné riziko** - množství rezidua neškodné po celou dobu působení

Chemická ochrana rostlin

Přípustné množství - přípustná koncentrace rezidua v/na

potravě:

[mg.kg⁻¹ ž. hm.]

průměrná
hmotnost
spotřebitele

průměrná denní
spotřeba sledované
potravin

$$PM [ppm] = ADI * G / E$$

Dovolená mez - dovolená koncentrace v/na potravě (přihlíží se k rozmezí reziduí, které skutečně zůstávají na/v potravě v době nabídky ke konzumaci a k přípustnému množství)

Přípustné množství > dovolená mez

Akutní toxicita, chronická toxicita

Persistence

Bioakumulace

Ztráty pesticidů z půd

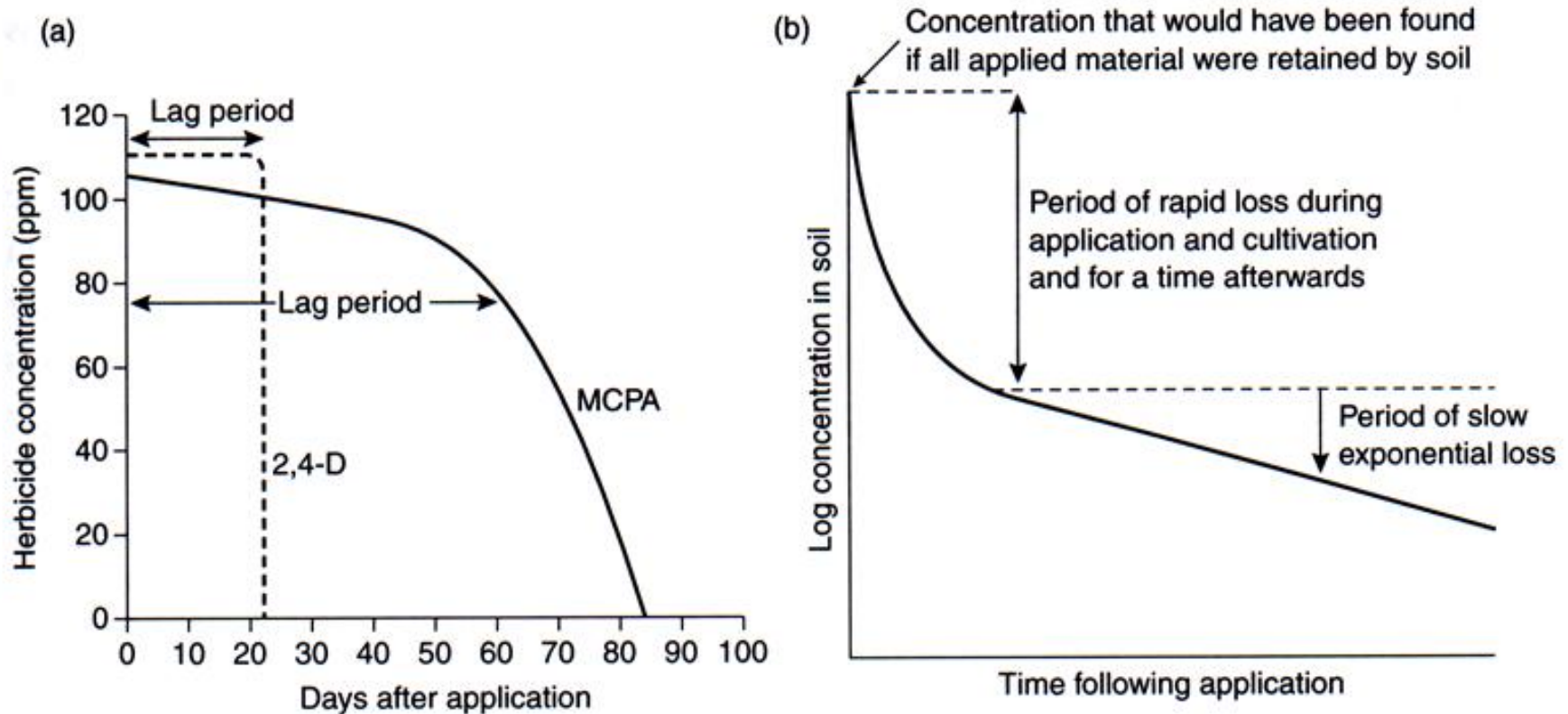


FIGURE 4.3 *Loss of pesticides from soil. (a) Breakdown of herbicides in soil. (b) Disappearance of persistent organochlorine insecticides from soils. From Walker et al. (2000).*

Chemická ochrana rostlin

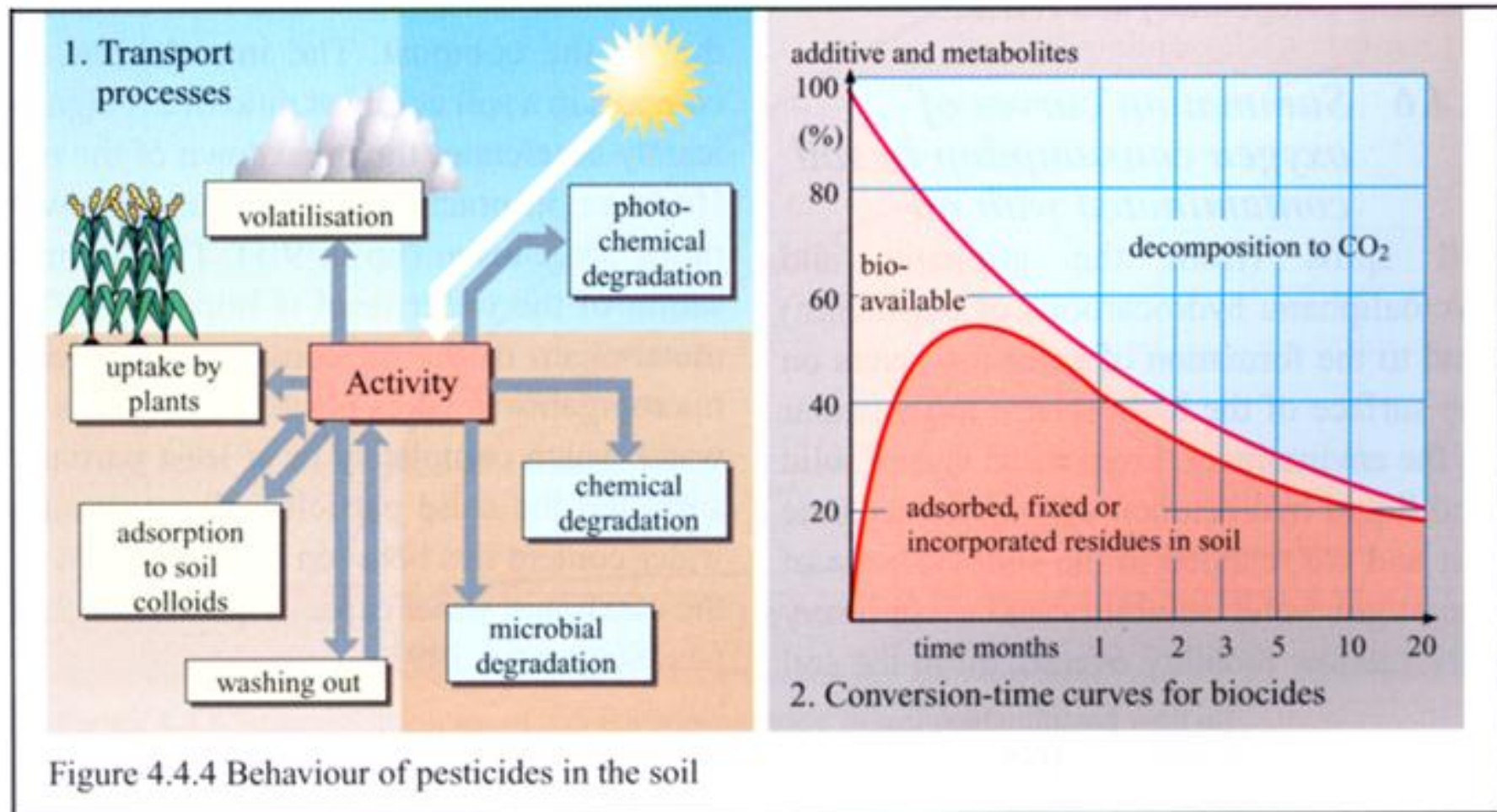
RIZIKA:

- ↪ **toxicita pesticidů pro užitečný hmyz, užitkový hmyz, člověka**
- ↪ **toxické degradační produkty**
- ↪ **riziko biologické přizpůsobivosti - adaptace organismů - rezistence škůdců vůči pesticidům - zvyšování dávek - zvyšování reziduí**
- ↪ **persistence v prostředí - adsorpce půdní organickou hmotou - snížení pohyblivosti, biodostupnosti, sekundární kontaminace**

Zdroje, vstupy do prostředí, osud v prostředí

- ↪ **Organické sloučeniny používané v zemědělství - DDT, HCHs, PCCs, chlordany, cyklodieny, atraziny**
- ↪ **Vedlejší produkty průmyslových aktivit - HCB, PeCP**
- ↪ **Produkty chemických transformací - DDE a DDD z metabolismu DDT, dieldrin oxidací aldrinu**
- ↪ **Produkty biochemických transformací - methyl-sulfonylové deriváty**

Chování pesticidů v půdách



Chování pesticidů v půdách

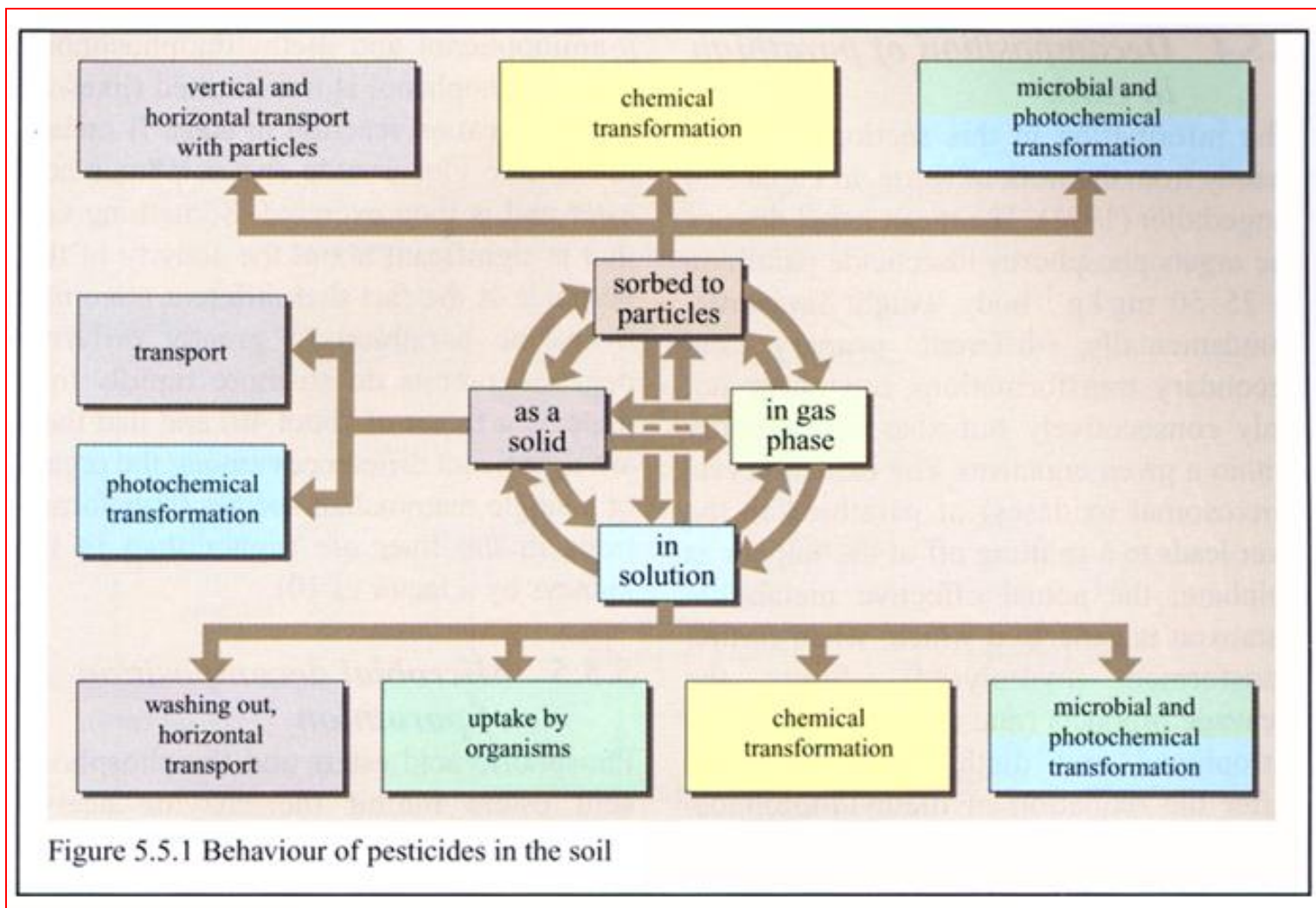
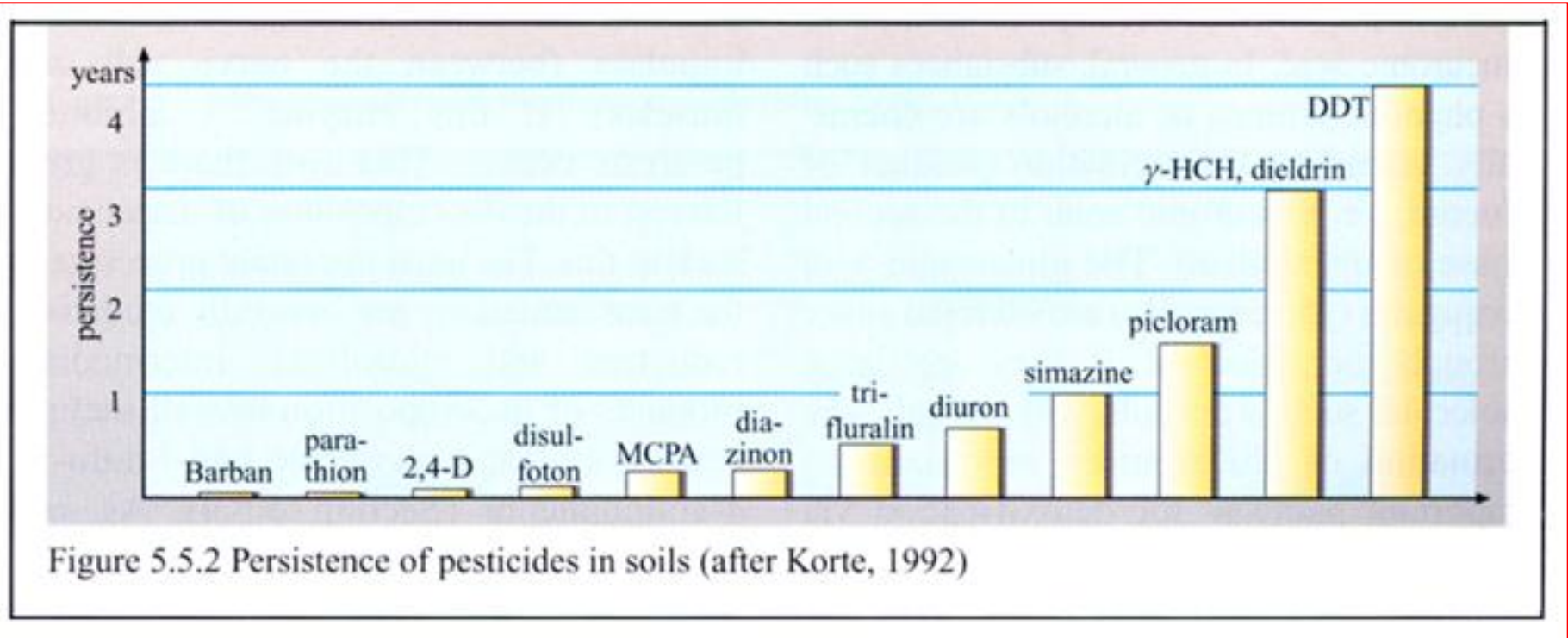


Figure 5.5.1 Behaviour of pesticides in the soil

Persistence pesticidů v půdách



Faktory ovlivňující vstupy pesticidů do prostředí

- ↪ typ, složení, forma a množství aplikovaných pesticidů
- ↪ typ, složení, forma a množství aplikovaných kalů
- ↪ vlastnosti půdy
- ↪ množství aktivní biomasy
- ↪ množství srážek
- ↪ teplota vzduchu
- ↪ množství slunečního záření

Zdroje vstupů pesticidů do prostředí

Obecně:

- ↪ výroba
- ↪ použití
- ↪ environmentální kontaminace
- ↪ likvidace odpadů a materiálů obsahujících daný pesticid
- ↪ vytěkávání ze skládek a půd

HCHs (izomery, technická směs):

- ↪ použití při chovu hospodářských zvířat
- ↪ použití v dřevařském průmyslu

HCB:

- ↪ spalování odpadů
- ↪ použití jako meziprodukt

Zdroje vstupů pesticidů do prostředí

Aplikace a těkání pesticidů

↪ Letecká aplikace - ztráty až 50 %

Depozice na:

↪ **povrch půdy** - postupná adsorpce na půdní organickou hmotu, desorpce - vymývání do spodních vrstev a kontaminace podzemních vod

↪ **povrchu vegetace** - adsorpce (jiný mechanismus) - při zemědělských aplikacích usnadněno přidavkem různých smáčedel do aplikovaného roztoku.

Zdroje vstupů pesticidů do prostředí

Půdy jsou největší zásobárnou pesticidů a dalších POPs prostředí.

Vzduch je ale primární cestou, kterou se dostávají k člověku:

- ↪ ze vzduchu kondenzují na povrchu zemědělských plodin
- ↪ ty jsou konzumovány dobyt看em a koncentrují se v jeho tukových tkáních a v mléčném tuku

Výměna plynných pesticidů mezi půdou a vzduchem je důležitý proces pro expozici lidí.

Zdroje vstupů pesticidů do prostředí

Depozice na půdu snižuje obsah kontaminantů ve vzduchu a tím i riziko expozice, naopak rezidua z půdy mohou být remobilizována, vstoupit do potravního řetězce a zvýšit riziko expozice.

Tato výměna hraje také důležitou roli v teorii distribuce pesticidů a dalších SVOCs globální „destilací“.

Výměna polutantů v plynném stavu mezi atmosférou a půdou je difusní proces.

Biodegradace pesticidů

- ↪ **Mikrobiální degradace** nejlépe probíhá ve svrchní, provzdušněné vrstvě půdy za dostatečné vlhkosti a teploty.
- ↪ **Za anaerobních podmínek je vždy nižší a uplatňuje se např. denitrifikace.**
- ↪ **Produktem biodegradací jsou ale mnohdy látky ještě více persistentní a toxické než původní pesticid.**

Biodegradace pesticidů

- ↪ Někdy lze přítomnosti těchto produktů použít jako důkaz biodegradace a stanovit i její míru např. poměr **DDD+DDE/DDT**.
- ↪ **Biodegradabilita chlorovaných fenolů** klesá v tomto pořadí 2,4 > 4 > 3,5 > 2,6 > 3 nebo 5 nebo 2, trichlorfenoly 2,3,6-, 2,4,5-, 3,4,5- jsou biodegradabilní pouze za aerobních podmínek.
- ↪ **Méně chlorované fenoly**, včetně monochlorovaných derivátů jsou více rezistentní než pentachlorfenol (PeCP) vůči biodegradáčnímu potenciálu aklimatizované PeCP degradující bakteriální kultury.
- ↪ V tomto případě zvýšení stupně chlorace nevede ke zvýšení perzistence.
- ↪ Obecně ale lze potvrdit, že **chlorace v pozicích 3 a 5 zvyšuje perzistenci**.

Biodegradace pesticidů

Metabolické přeměny v rostlinách, mikroorganismech, hmyzu a živočiších:

Hlavní degradační strategie:

- ↪ **ko-metabolismus** - biotransformace pesticidů probíhající-cí simultánně s normálními metabolickými dráhami v mikrobiálních buňkách
- ↪ **katabolismus** - pesticidy jsou využity jako zdroj živin nebo energie mikroorganismy, zejména bakteriemi, následuje opakované použití utilizované molekuly pesticidu jako jediný zdroj C nebo N

Biodegradace pesticidů

Hlavní biodegradační procesy:

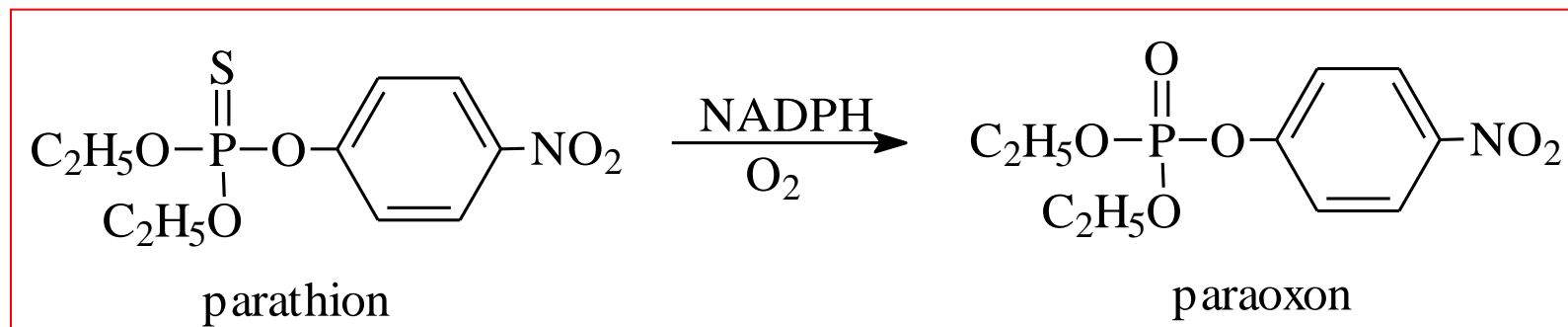
- ↪ **oxidace** - hydroxylace, oxidace bočního řetězce, štěpení etherů, tvorba sulfoxidů, tvorba N-oxidů
- ↪ **dehydrogenace, dehydrohalogenace**
- ↪ **redukce**
- ↪ **konjugace** - tvorba amidů, komplexy kovů, glukosidy a glukuronidy, sulfáty
- ↪ **hydrolýza** - esterů, amidů
- ↪ **výměnné reakce**
- ↪ **izomerace**

Biodegradace pesticidů

Sekundárními reakcemi se značně zvětšuje počet chemických individuů v prostředí.

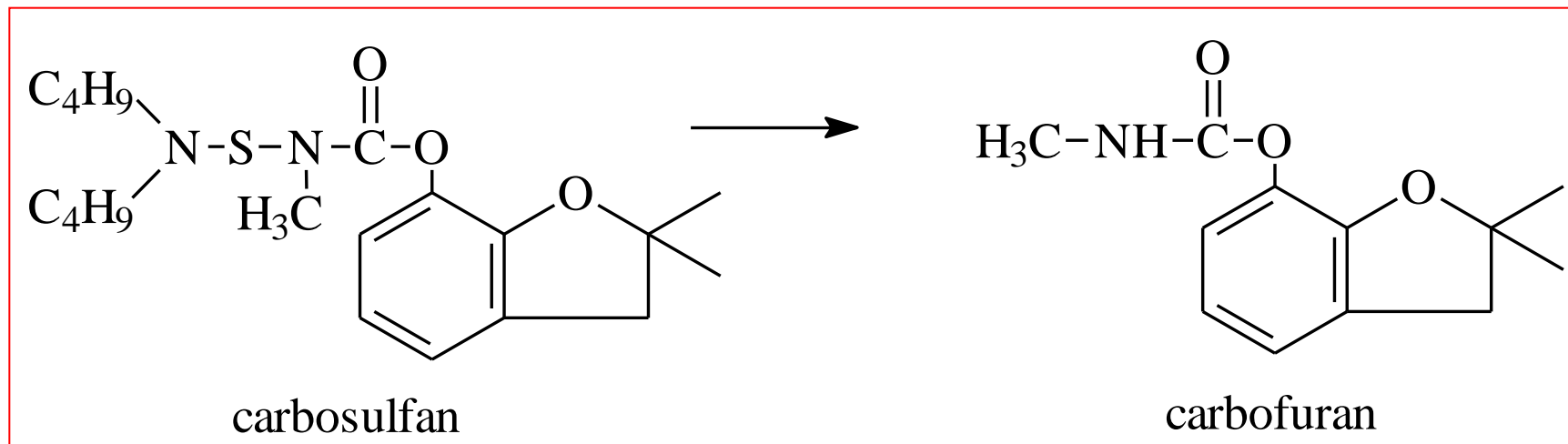
Řada pesticidů je hydrofobních a jsou biotransformovány na polárnější molekuly během fáze I (hydroxylázy, oxidázy) - fáze detoxikace molekuly.

Řada produktu biotransformací může být toxičtější než mateřská sloučenina - typickým příkladem jsou organosfosfáty:



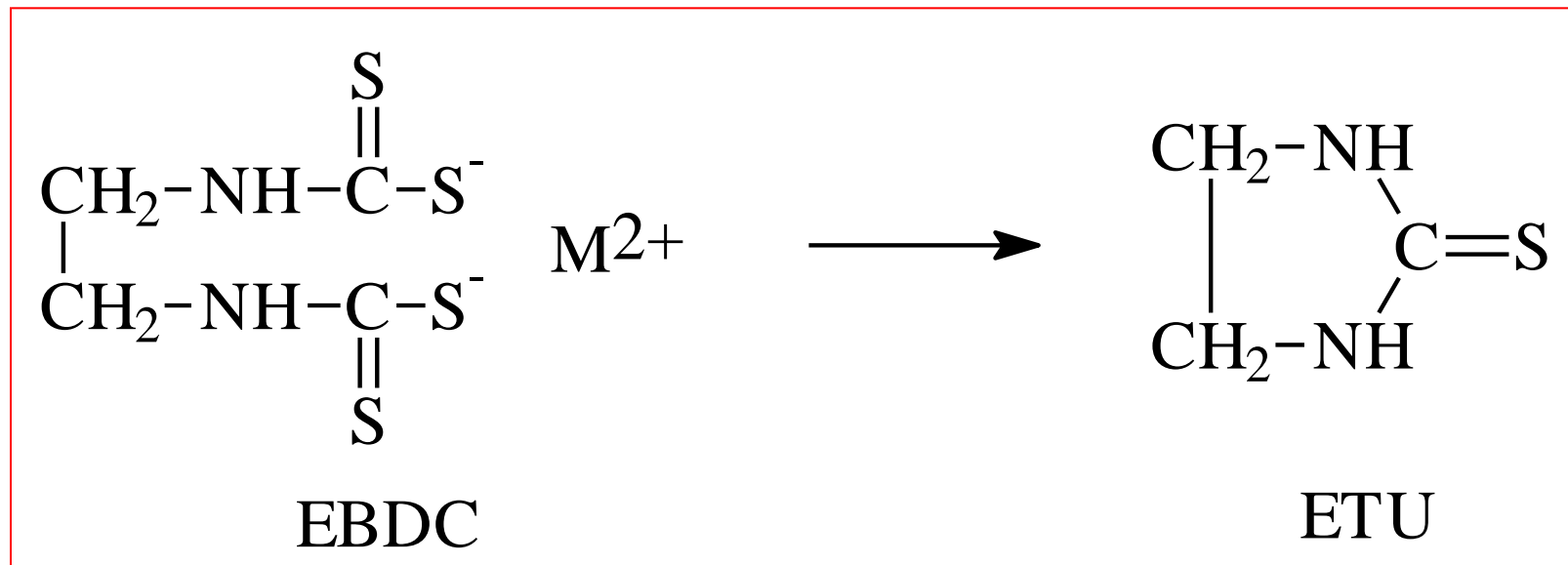
Biodegradace pesticidů

Látky, jež jsou určeny pro aktivaci jako výsledek degradačních reakcí jsou nazývány proinsekticidy - například deriváty karbofuranu jsou určeny pro hydrolýzu karbofuranu v hmyzu, ale ne v savčích systémech (příklad selektivity):



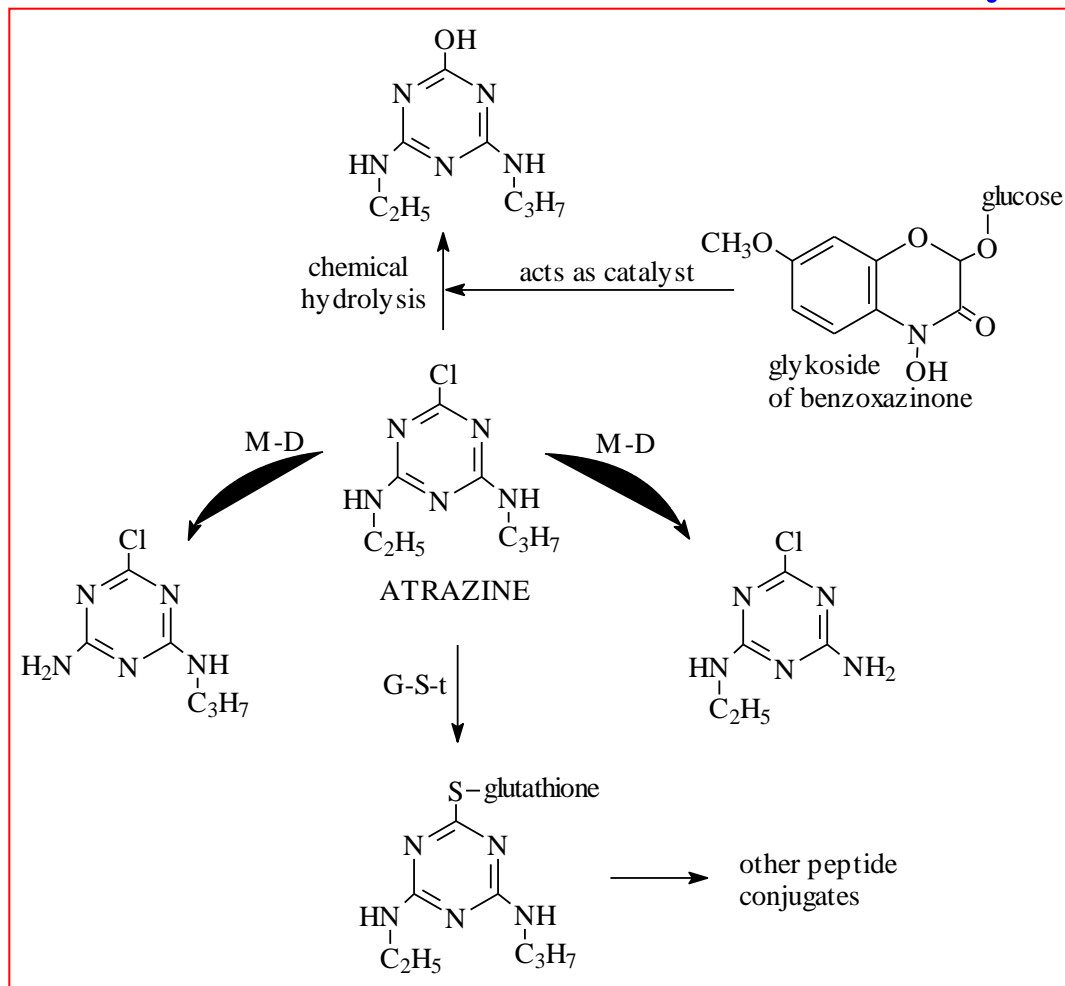
Biodegradace pesticidů

Za určitých okolností (vaření..) mohou některé mateřské látky být transformovány na mutageny nebo karcinogeny - vznik ethylthiomočoviny (ETU) z ethylene-bisdithiokarbamátů (EBDCs) široce používané proti patogenním houbám u řady obilovin:



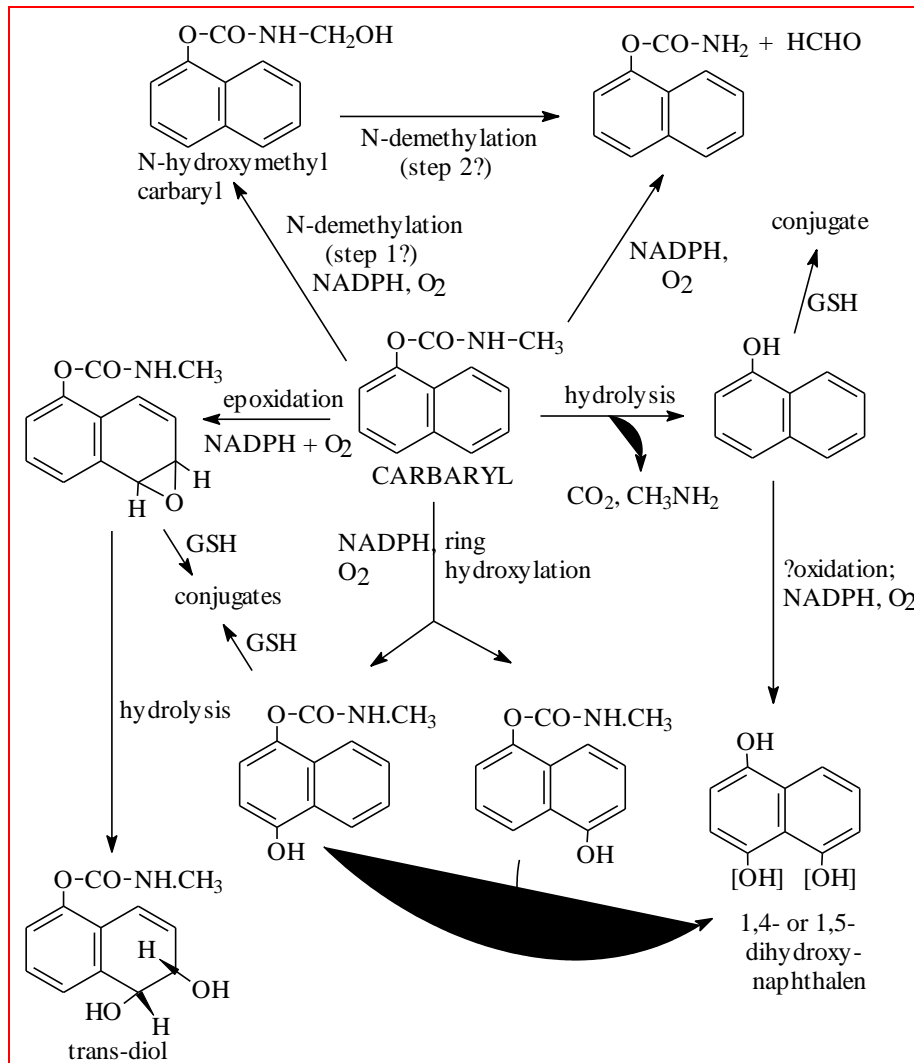
Biodegradace pesticidů

Biodegradace herbicidu atrazinu - tři hlavní cesty:

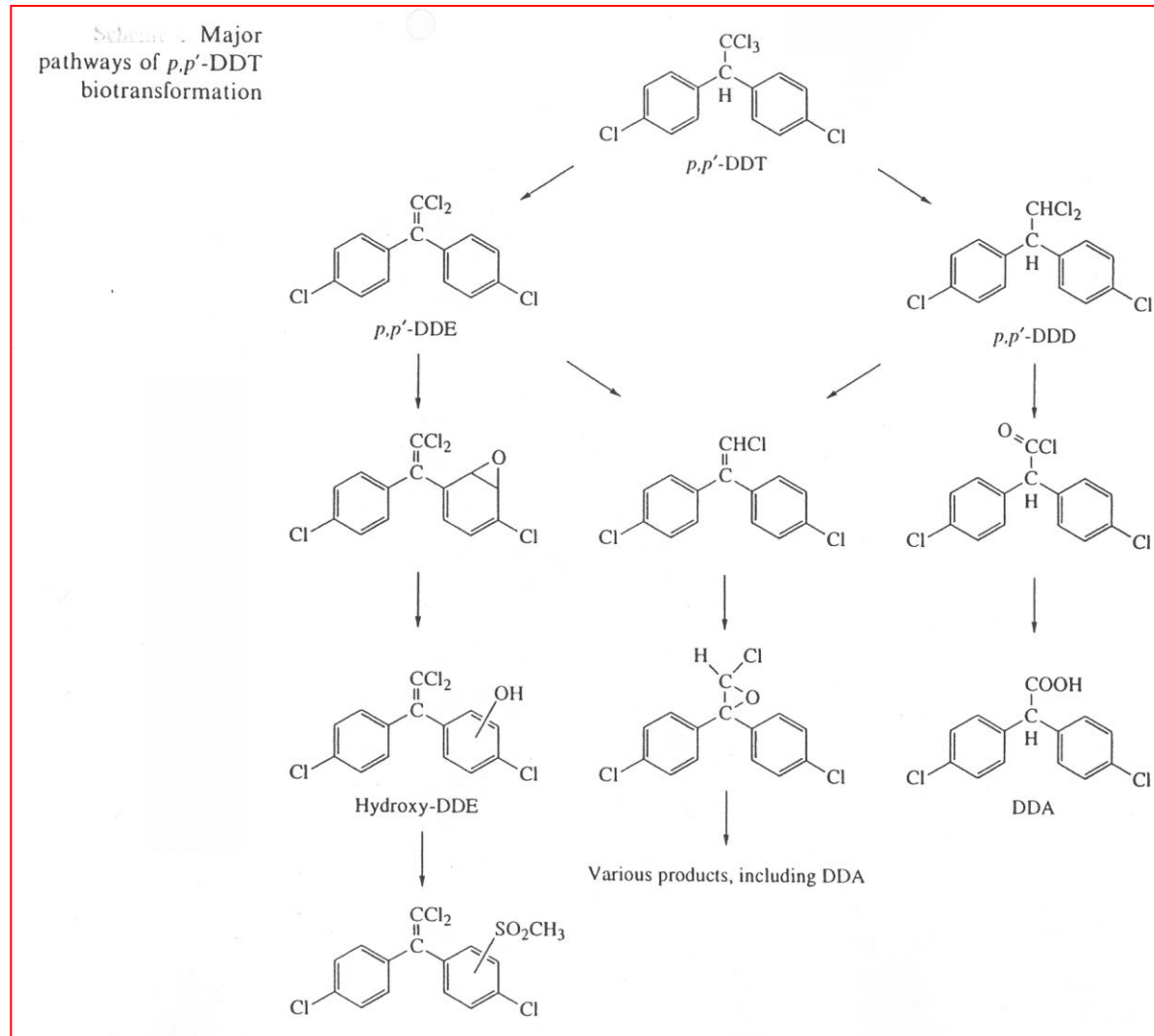


Biodegradace pesticidů

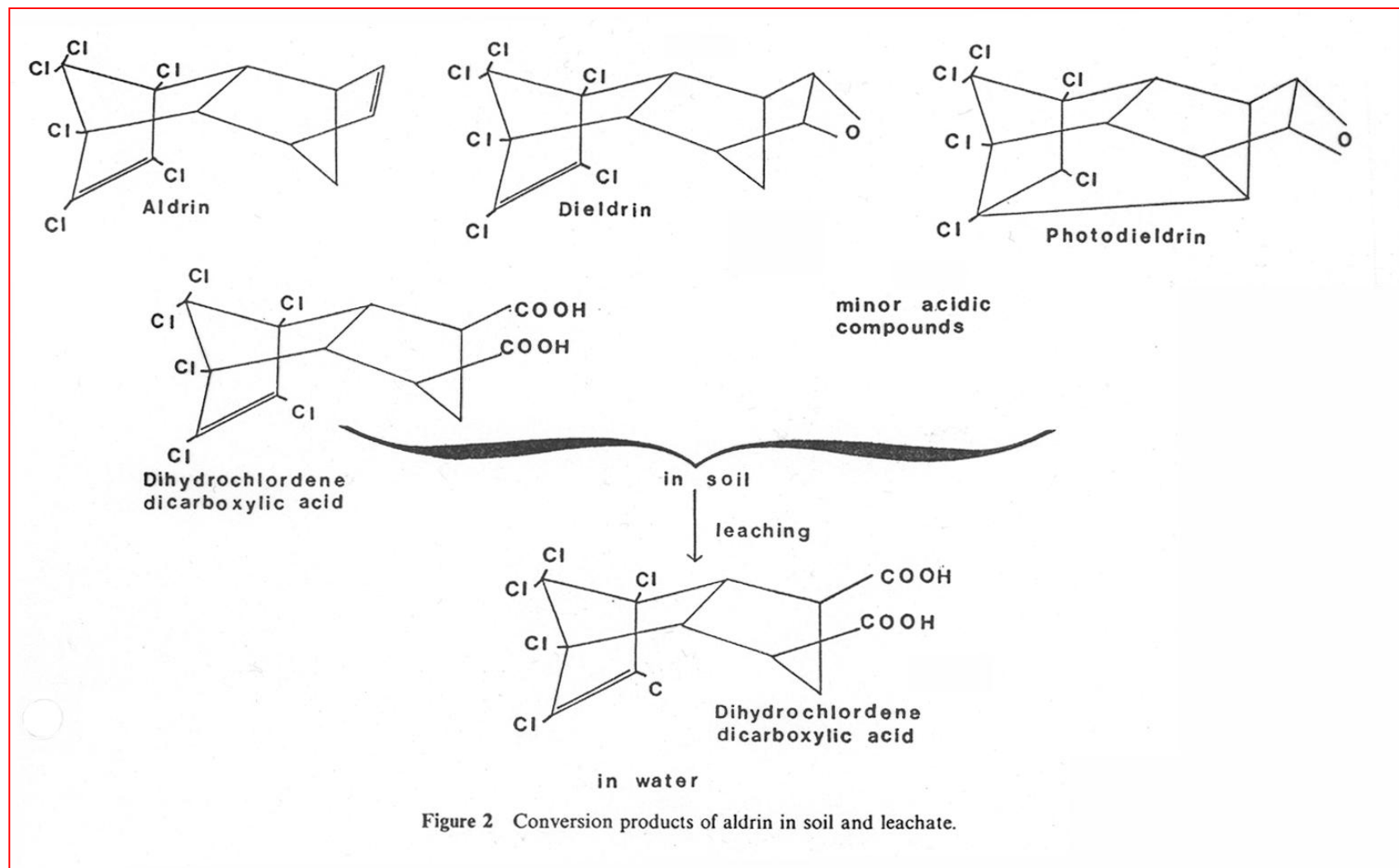
Biodegradace karbarylů:



Hlavní cesty biotransformací DDT



Konverze produktů aldrinu v půdách a výluzích



Ochranná opatření proti negativním vlivům pesticidů na biosféru

- ↪ Good Agriculture Practice
- ↪ opatření proti riziku akutní a chronické otravy při výrobě a aplikaci pesticidů - dodržování bezpečnostních opatření při výrobě a aplikaci
- ↪ opatření proti riziku akutní a chronické otravy zapříčiněné požíváním potravin ošetřovaných pesticidními látkami - každý pesticid má určenou ochrannou lhůtu a je stanoven maximální limit reziduí
- ↪ ochrana proti znečištění vod pesticidy - hygienická pásma ochrany
- ↪ vývoj nových typů pesticidů

Ochranná opatření proti negativním vlivům pesticidů na biosféru

Vývoj nových typů pesticidů:

↪ **pesticidy 1. generace** - sloučeniny As, F - dnes bez významu

↪ **pesticidy 2. generace** - většina dosud používaných, možné způsoby zkvalitnění - nové typy by měly:

- mít malou nebo vůbec žádnou toxicitu
- mít vysoce specifický účinek
- být biodegradabilní
- mít netoxické degradační produkty
- mít možnost výroby vhodné aplikační formy

↪ **pesticidy 3. generace**

Ochranná opatření proti negativním vlivům pesticidů na biosféru

Pesticidy 3. generace:

↪ **juvenilní hormony** - produkovány hmyzem v určité fázi jeho života - regulace růstu, metamorfóza hmyzu ze stadia larvy do kukly a dospělého jedince

Musí být sekretovány pouze v určitých fázích života hmyzu, v jiných naopak nesmí být produkovány - podání v této fázi - organismus se vyvíjí abnormálně - jedinec bez schopnosti vyvíjet se a rozmnožovat.

Nemají žádný účinek na jiné organismy, ani pro vlastní hmyz nejsou toxické v běžném pojetí - místo zabití jedince porušují normální mechanismus vývoje a hmyz odumírá sám - hmyz se nemůže stát rezistentní na svůj vlastní hormon.

Ochranná opatření proti negativním vlivům pesticidů na biosféru

Pesticidy 3. generace:

↪ **feromony** - látky vylučované živočichem a ovlivňující chování jiného jedince téhož druhu

Bourec morušový - feromon bombykol - vyloučený samičkou - sameček jej registruje na vzdálenost **11 km** (citlivé přístroje na registraci **OL** - stovky m)



Ochranná opatření proti negativním vlivům pesticidů na biosféru

Další směry vývoje:

- ↪ použití pathogenních bakterií
- ↪ genetické metody
- ↪ vyhubení škůdců
- ↪ integrovaná ochrana rostlin



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Inovace tohoto předmětu je spolufinancována
Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem
České republiky**