

Пестициди як забруднювачі біосфери

З метою зменшення втрат сільськогосподарської продукції людство було змушене використовувати пестициди, незважаючи на негативні наслідки їх застосування. Використання хімічних засобів захисту рослин в усьому світі постійно зростає. Одночасно з цим відбуваються якісні зміни пестицидів, що постачаються господарствам. Зменшилася частка хлорорганічних сполук, зросло використання фосфорорганічних сполук і гербіцидів.

Класифікація пестицидів як найбільш важливих з екотоксикологічної точки зору хімічних речовин, які використовуються в сільському господарстві, передбачає їх поділ:

на чотири групи за ступенем токсичності:

- сильнодіючі;
- високотоксичні;
- середньотоксичні;
- малотоксичні.

на три групи за ступенем леткості:

- безпечні;
- мало небезпечні;
- дуже небезпечні

на чотири групи за їх властивостями накопичуватися в організмі:

- надкумулятивні (коефіцієнт акумуляції $K = 1$);
- з вираженою кумуляцією (коефіцієнт акумуляції $K = 1 - 3$);
- помірною кумуляцією (коефіцієнт акумуляції $K = 3 - 5$);
- слабо вираженою кумуляцією (коефіцієнт акумуляції $K > 5$);

на три групи за здатністю до проникнення через неушкоджену шкіру:

- з різко вираженою здатністю;
- вираженою здатністю;
- слабо вираженою здатністю.

Із врахуванням поведінки у ґрунті та часом розпаду до нетоксичних сполук виділяють пестициди:

- дуже стійкі (більше двох років);

- стійкі (від 0,5 до двох років);
- помірно стійкі (від одного до шести місяців);
- малостійкі (до одного місяця).

Пестициди представлені різними хімічними сполуками, в більшості органічними, деякі з них є органо-мінеральними або чисто мінеральними речовинами. За хімічною структурою пестициди належать до:

- хлорорганічних;
- фосфорорганічних;
- ртутьорганічних;
- похідні карбамінової кислоти;
- похідні карбонової кислоти;
- нітрофенольних та інших сполук.

Потенційна небезпека використання пестицидів зумовлена їх токсичністю для людини і фауни, а в деяких випадках і для рослин, здатністю викликати побічні ефекти та віддалені наслідки. Пестициди забруднюють ґрунт не властивими йому сполуками, пригнічують його біологічну активність, породжують небезпеку порушення складу популяцій біоценозів і пригнічення корисної фауни ґрунту, виникнення популяції шкідників, стійких до пестицидів; сприяють небезпеці масової появи мутацій, що порушують генетичну чистоту високопродуктивних сортів, погіршують якість сільськогосподарської продукції, породжують небезпеку інтоксикації тварин і людини.

Токсичність продукту, що піддавався обробці пестицидами може бути зумовлена:

- залишковою кількістю (ЗК) початкової діючої речовини препарату;
- продуктами трансформації пестицидів, що утворилися у природних умовах або в процесі технологічної переробки продовольчої сировини;
- спільною і комбінованою дією ЗК пестицидів різного призначення.

Невеликі кількості пестицидів, які потрапляють в організм людини, не викликають гострого отруєння, але при систематичному надходженні вони можуть поступово призводити до порушення функцій та нормальної будови

різних органів та систем, тобто викликати хронічне отруєння. Негативний їх вплив на здоров'я людей може проявлятися не тільки у враженні окремих органів і систем, але й у виникненні алергічних реакцій, зниженні імунної реактивності та іншими негативними ефектами.

Хімічна промисловість продовжує виготовляти морально застарілі та мало-ефективні пестициди, що характеризуються тривалою токсичною дією

Таблиця

Токсична дія пестицидів

Інтексицид	Тривалість токсичної дії, роки	Гербицид	Тривалість токсичної дії, міс.
Токсафен	6	2-4-Д	6
Гептахлор	9	Діурон	16
Альдрін	9	Симазин	17
ДДТ	10	Антразин	17
ГХЦГ	11	Гордон	19
Хлорид	12	Монурон	36

Існує шість груп пестицидів, які різняться за параметрами персистентності (період напіврозкладу) – препарати «тривалість життя» яких у біосфері більше 18, 12, 6, 3 і менше 3 місяців відповідно. Препарат, який розкладається на прості нешкідливі речовини протягом місяця, не може бути віднесений до забруднювачів навколишнього середовища. Але існують пестициди, які мають практично абсолютну персистентність, наприклад сполуки Арсену. Ці пестициди дуже стійкі до дії різноманітних чинників і не підлягають трансформації та деградації. Тому такі пестициди забороняються до використання.

Механізм розкладу різних груп пестицидів різні: ФОС і карбамати легко гідролізуються, хлорорганічні сполуки дуже повільно деградують у результаті дії мікроорганізмів. Пестициди піддаються біодеградації, якщо хімічні препарати не пригнічують активності ґрунтової біоти і не порушують її функції. Мікроорганізми ґрунту розкладають від 10 до 70% пестицидів, але вони спричиняють і накопичення в природі деяких продуктів розкладання, що є іноді

більш токсичними ніж вихідний препарат. Так, інтексицид тіофос, сам по собі малотоксичний, набуває високої токсичності після біотрансформації:



З екологічною безпекою пестицидів пов'язаний інший важливий показник – час очікування. Це час який необхідний для одержання чистої від пестициду сільськогосподарської продукції після обробки ним посівів. Наприклад, хлоросульфурон швидко «зникає» в зернах пшениці після збирання врожаю. Але в цукровому буряку хлоросульфурон практично не розкладається. У багатьох країнах світу час очікування – головний показник якості сільськогосподарської продукції.

Висока стійкість багатьох пестицидів призводить до глибоких змін в екосистемах. Вони можуть накопичуватися в живих організмах у кількостях, що в сотні і навіть тисячі разів перевищують їх вміст в навколишньому середовищі. Найбільшу загрозу становлять наслідки дії пестицидів. Так, аналіз 440 препаратів на мутагенну, канцерогенну, ембріотоксичну, тератогенну активність в різних тест-системах (мікроорганізми, рослини, клітини тварин та людини) показав, що 73,8% справляють позитивний, тобто небажаний, ефект. Найбільш вразливою і чутливою тест-системою є клітини людини.

Багато пестицидів потрапляє в організм на ранніх етапах його ембріонального розвитку з повітрям, водою, їжею. Вони можуть накопичуватися в репродуктивних органах і негативно впливати на розмноження. При цьому може збільшуватися кількість мертвих ембріонів, з'являються ознаки виродження, змінюється структура популяцій тощо.

Деякі препарати можуть проявляти бластомогенну дію – підвищувати частоту виникнення пухлин у експериментальних тварин. До слабких бластомогенів відносяться деякі хлорорганічні пестициди (гептахлор, метоксіхлор) та фосфорорганічні пестициди (хлорофос, фосфамід і інші). Використання цих препаратів суворо регламентовано з врахуванням їх потенційної небезпеки.

Вплив пестицидів на людину може призвести і до інших патологічних змін, які розвиваються в організмі через довгий проміжок часу. До них віднося-

ться деякі враження нервової системи, патологічні стани печінки, серцево-судинної системи та інші.

Здатність пестицидів до глобального розповсюдження та накопичення в природному середовищі зумовлює дійсну та потенційну небезпеку отруєння мисливсько-промислових тварин, птахів, риб, ґрунтової фауни, комах-опилювачів, пригнічення активності ґрунтових мікроорганізмів, пригнічення росту і розвитку культурних рослин, а також може призвести до порушення механізмів, які забезпечують біологічний та геохімічний гомеостаз, до дестабілізації інформаційних зв'язків організмів з середовищем їх існування.

Головним джерелом розповсюдження пестицидів є сільськогосподарські угіддя, що обробляються. Можливі різні шляхи їх подальшої міграції, яка починається з диспергування препарату в навколишньому середовищі при обробці посівів, осадження на поверхні ґрунту та рослин, переміщення в контактуюче середовище, і продовжується до повного зникнення його з біосфери

В процесі використання пестицидів значна частина їх (до 70%) потрапляє на поверхню ґрунту, що створює передумови до їх міграції по ґрунтово-водно-повітряно-харчових ланцюгах. За даними Української академії аграрних наук, у 1978-1990 рр., коли найбільше застосовувалися пестициди, їх залишки виявлено у 54% проаналізованих зразків ґрунту, з них – 15% з перевищенням ГДК. Найбільш характерними залишками є гербіциди симтріацинової групи (36%). Досить високими є рівні забруднення стійкими хлорорганічними пестицидами.

Переміщення пестицидів залежить від просторового та часового розподілення по ґрунтовому профілю. Так, знаходячись в поверхневому шарі ґрунту, пестициди більш активно мігрують у повітря, з поверхневим стоком потрапляють у водойми, транспортуються через кореневу систему в рослини, накопичуючись в глибинних горизонтах, забруднюють ґрунтові та підземні води. Таким чином, ґрунт є середовищем загального накопичення і початковою точкою переміщення пестицидів.

Забруднення пестицидами водойм та рослин природних ландшафтів може відбуватися не тільки в результаті міграції з ґрунту, а й шляхом безпосередньо-

го поверхневого покриття дрібнодисперсними токсичними частинками, яке відбувається в процесі використання пестицидів та переносу їх повітряними потоками за межі територій, що обробляються. На шляху міграції речовини кожен з об'єктів середовища вступає у взаємодію з хімічними сполуками, при цьому відбувається повна або часткова детоксикація.

Проблеми, що пов'язані з використанням пестицидів можна поділити на три категорії:

- формування стійких до пестицидів популяцій шкідливих організмів;
- спалах масового розмноження окремих видів шкідників;
- шкідливий вплив на оточуюче середовище та здоров'я людини.

Основна проблема використання пестицидів полягає в тому, що вони поступово втрачають свою ефективність. За наявними даними лише 1-3% фунгіцидів та інсектицидів досягають мети, лише 5-40% гербіцидів знищують бур'яни. Залишки пестицидів потрапляють у ґрунт, водойми, атмосферу. Це відбувається за рахунок того, що популяції шкідників мінливі: вони являють собою динамічний генофонд, який має здатність швидко еволюціонувати. Обробка полів пестицидами призводить до загибелі найбільш чутливих особин, тоді як більш стійкі продовжують розмножуватися, даючи нове, більш витривале покоління. За роки використання пестицидів постійно збільшувалась кількість стійких до них видів. Вже зараз відомо понад 500 видів комах, нечутливих до інсектицидів. Швидко зростає стійкість бур'янів до гербіцидів, грибкових захворювань, що поширюються, - до фунгіцидів.

Друга проблема, пов'язана з використанням синтетичних органічних пестицидів, полягає в тому, що після хімічної обробки шкідників вони не тільки повертаються, але можуть з'явитися в значно більших кількостях. Це іноді називається їх відродженням. Ще більш ускладнює ситуацію несподіване інтенсивне розмноження популяцій комах, які раніше не викликали занепокоєння через свою малочисельність. Це називається вторинним спалахом чисельності. Відомий ентомолог порівнював спроби знищити шкідників синтетичними органічними препаратами із «працею Сизифа». Пестициди збільшують стійкість шкідників, призводять до вторинних спалахів чисельності, що вимагає

використання нових препаратів, а це, в свою чергу, викликає подальше збільшення стійкості, нові вторинні спалахи та ін. Процес являє собою замкнуте коло, яке постійно збільшує небезпеку для здоров'я людини та оточуючого середовища.

Сумарні рівні інтенсивних витрат пестицидів, спроможних негативно впливати на стан здоров'я населення, дотепер не регламентовані. Це значно ускладнює санітарний контроль за ними, починаючи з етапу їх застосування. Розв'язати проблему сумарних навантажень пестицидів традиційними методами неможливо, оскільки існуючі гігієнічні нормативи розраховані на контроль залишків тільки окремих препаратів, а в організм людини потрапляють залишки далеко не одного препарату, що може зробити їх сумарне навантаження, небезпечним для здоров'я людини. Особливо небезпечні хлорорганічні пестициди через їх високу стійкість та різноманітні ефекти впливу (токсичний, мутагенний, канцерогенний).

Хлорорганічні пестициди (ХОП) являють собою хлорпохідні багато ядерних вуглеводнів – дихлордифенілтрихлоретан (ДДТ); циклопарафінів – гексахлорциклогексан (ГХЦГ); сполук діє нового ряду – алдрін, ділдрін, гептахлор; терпенів – поліхлорпінін, поліхлоркамфен; бензолу – гексахлорбензол та інші. Більшість з них погано розчинні у воді і добру – у органічних розчинниках, у тому числі в жирах.

Важливою відмінною властивістю більшості галогенопохідних вуглеводнів є стійкість до дії різних факторів навколишнього середовища (температури, вологості і ін.). Відповідно до гігієнічної класифікації ряд ХОП відноситься до дуже стійких та стійких пестицидів. ДДТ виявлений в ґрунті через 8-12 років після його використання, ГХЦГ, андрін, гептахлор виявляються через 4-12 років, залишки ліндону через 1-4,5 роки. Ці препарати довго затримуються у верхньому шарі ґрунту, та повільно мігрують по вертикальному профілю. Саме тому вони включені в перелік так званих стійких органічних забруднювачів (СОЗ). Високотоксичні хлорорганічні сполуки представляють разом з поліциклічними ароматичними вуглеводнями найбільшу небезпеку серед СОЗ.

Характерною властивістю ХОП є виражена кумулятивна дія (накопичується в тканинах на жирі тварин при надходженні у малих кількостях та виводяться з молоком) наслідки якої проявляються в зміні імунологічного статусу живих організмів, мутагенних і тератогенних ефектів. ХОП накопичується і в продуктах рослинного походження, рівень вмісту та час надходження ХОП в рослини залежить від багатьох факторів. Головні з них: норма витрат та форма препаратів, кратність обробки, вид культури, мікрокліматичні умови і ін. Виключною властивістю ХОП є зростання їх концентрації в наступних ланках біологічного ланцюга. Так вміст алдріна, ліндана у моркві може бути на порядок вище, ніж у ґрунті. Накопичення ДДТ, поліхлоркамфена у гідробіонтах може перевищувати вміст їх у воді на один-два порядки.

Хлоорганічні пестициди відносять до отрут політропної дії з переважним враженням центральної нервової системи, паренхіматозних органів, зокрема печінки. Поряд з цим має місце порушення функцій ендокринної та серцево-судинної систем, крові, нирок.

Фосфорорганічні пестициди являють собою складні ефіри: фосфорної кислоти – диметилдихлорвінілфосфат (ДДВФ); тіофосфорної – метафос, метилнітрофос; дитіофосфорної – карбофос, рогор. Перевагою фосфорорганічних пестицидів є їх відносно мала хімічна і біологічна стійкість. Велика частина їх розкладається в рослинах, ґрунті, воді протягом одного місяця, але окремі інсектициди й акарициди можуть зберігатися протягом року. Основними реакціями розкладання практично всіх фосфорорганічних пестицидів є гідроліз і окислення. Ці реакції протікають к у атмосфері, так і у воді, ґрунті і у більшості біологічних систем. В анаеробних умовах під впливом мікроорганізмів можуть протікати процеси відновлення. Швидкість гідролізу залежить від рН і температури.

У сухому повітрі при низькій температурі фосфорорганічні пестициди досить стійкі і можуть зберігатися тривалий час без зміни, однак у вологій атмосфері під впливом світла відбувається їхній гідроліз і окислення. Окислення особливо інтенсивно протікає в присутності озону і оксидів Нітрогену. Залежно від будови переважають ті чи інші реакції розкладання

органічних сполук Фосфору. У випадку фосфатів головною реакцією розкладання є гідроліз, тіо- і дитіофосфатів – окислення і гідроліз. У випадку ефірів кислот Фосфору стабільність сполук значною мірою визначається будовою ефірних радикалів при Фосфорі. Частіш за все цей фактор є визначальним і характеризує стабільність сполуки.

Розкладання органічних сполук Фосфору у волі, у ґрунті й у рослинному і тваринному організмі протікає значно швидше і з утворенням найпростіших нетоксичних продуктів, хоч у деяких випадках на першій стадії метаболізму утворюються речовини більш токсичні, ніж вихідний продукт. Досить швидко відбувається деградація органічних сполук фосфору під впливом мікроорганізмів, а також в організмі комах і кліщів. Таким чином, при вивченні можливості забруднення пестицидами об'єктів навколишнього середовища необхідно враховувати не тільки швидкість розкладання основної речовини з утворенням продуктів, які володіють меншою токсичністю, а й швидкість розкладання усіх продуктів до найпростіших сполук (CO_2 , H_2O , H_3PO_4 та ін.).